

**Untersuchungen zur Synthese, Stabilität und Isomerisierung
von Diboran(4)-Verbindungen**

Hans Pommerening

1980



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548319_0039

Untersuchungen zur Synthese, Stabilität und
Isomerisierung von Diboran(⁴)-Verbindungen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians Universität
München



vorgelegt
von
Hans Pommerening
aus
München

1979

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 15.2.1980



Alles Gescheite ist schon
gedacht worden; man muß nur
versuchen, es noch einmal
zu denken.

Goethe

Gabi

und

meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1977 bis August 1979 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von

Herrn Professor Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Meinem Lehrer danke ich für sein ständiges Interesse und zahlreiche, wertvolle Anregungen, sowie für seine großzügige Unterstützung und persönliche Förderung.

Literaturverzeichnis

Seite

1	Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2	Stabilisierung von Diboran(4)-Verbindungen durch Ringbildung.....	3
2.1	Bor-Schwefel-Heterocyclen mit Dibor-Einheiten im Ring.....	3
2.1.1	1,3-Dithia-4,5-diborolane, 1,3-Dithia-2,4,5-triborolane, 1,4-Dithia-2,3,5,6-tetraborinane.....	3
2.1.1.1	Darstellung über Si-S-Spaltung.....	4
2.1.1.1.1	Spaltung von Cyclosilthianen durch Dibordihalogenide.....	5
2.1.1.1.2	Spaltung von Hexamethyldisilthian mit Dibordihalogeniden.....	7
2.1.1.1.3	Spaltung der Si-S-Bindung von 1,3-Dithia-2-sila-4,5-diborolan.....	8
2.1.1.2	Darstellung über die Sn-S-Spaltung	11
2.1.1.3	Eigenschaften der neuen Heterocyclen....	12
2.1.1.3.1	Thermische Stabilität der neuen Heterocyclen.....	12
2.1.1.3.2	Versuche zur Ringexpansion mit Schwefel.	15
2.1.1.3.3	Spektroskopische Untersuchungen.....	17
2.1.1.3.3.1	Kernresonanzuntersuchungen.....	17
2.1.1.3.3.2	Röntgenstrukturuntersuchungen.....	23
2.1.1.3.3.3	Massenspektroskopische Untersuchungen...	27

2.1.2	Zum Isomerenproblem bei Dibor-Hetero- cyclen: 1,3,2-Dithiaborolene, 1,4-Di- thia-2,3-diborine, 1,4-Dithia-2,3-di- borinane.....	31
2.1.2.1	Vorbemerkungen.....	31
2.1.2.2	Darstellung von 1,4-Dithia-2,3-diborinen	32
2.1.2.3	Umlagerung von 1,4-Dithia-2,3-diborinen zu boryl-substituierten Dithiaborolenen.	34
2.1.2.4	Substitutionsreaktionen am 2-Bis(dime- thylamino)boryl-1,3,2-dithiaborolen.....	39
2.1.2.5	Spektroskopische Untersuchungen.....	41
2.1.2.5.1	NMR-spektroskopische Ergebnisse.....	41
2.1.2.5.2	Massenspektroskopische Untersuchungen...	46
2.1.2.6	Darstellung von 1,4-Dithia-2,3-dibori- nanen und 5,6-Benzo-1,4-dithia-2,3-di- borinanen.....	51
2.1.2.6.1	Das Isomerenproblem.....	51
2.1.2.6.2	Reduktion von 2-Chlor-1,3,2-dithiaboro- lan.....	52
2.1.2.6.3	2,3-Bis(dimethylamino)-1,4-dithia-2,3- diborinan.....	54
2.1.2.6.4	Darstellung von Benzodithiadiborinanen..	54
2.1.2.7	Thermische Stabilität von 1,4-Dithia- 2,3-diborinanen und 5,6-Benzo-1,4-di- thia-2,3-diborinanen.....	56
2.1.2.8	Spektroskopische Untersuchungen.....	62

2.2	Bor-Stickstoff-Heterocyclen mit Dibor-	
	Einheiten im Ringsystem.....	66
2.2.1	1,3,2,4,5-Diazasiladiborolidine.....	68
2.2.1.1	Vorbemerkungen.....	68
2.2.1.2	Versuche zur Darstellung.....	68
2.2.1.2.1	Si-N-Spaltung von Nonamethylcyclotrisi-	
	lazan mit Dibordihalogeniden.....	68
2.2.1.2.2	Reaktion von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMeLi})_2$ mit	
	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Cl}_2$	70
2.2.1.3	Substitution von exocyclischen Gruppen.	71
2.2.2	1,4-Diaza-2,3,5,6-tetraborine.....	73
2.2.2.1	Darstellung.....	73
2.2.2.1.1	Durch Reduktion halogenierter Diboryl-	
	amine.....	73
2.2.2.1.2	Durch Si-N-Spaltung.....	74
2.2.2.1.3	Durch Sn-N-Spaltung.....	75
2.2.3	Spektroskopische Untersuchungen.....	77
2.2.3.1	NMR-spektroskopische Ergebnisse.....	77
2.2.3.2	Massenspektroskopische Untersuchungen..	79
2.2.4	Dibor-Heterocyclen mit Stickstoff und	
	Kohlenstoff als Ringglieder.....	81
2.2.4.1	Diazadiborine.....	81
2.2.4.1.1	Vorbemerkungen.....	81
2.2.4.1.2	Versuche zur Darstellung von 1,4-Diaza-	
	2,3-diborinen.....	82
2.2.4.1.3	Umlagerung zu fünfgliedrigen Ringsyste-	
	men.....	87

2.2.4.1.4	NMR-spektroskopische Untersuchungen....	90
2.2.4.2	B,B'-Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaboro- lidin-2-yl).....	92
2.2.4.2.1	Umsetzungen mit BBr_3	92
2.2.4.2.2	Spektroskopische Untersuchungen.....	94
2.2.4.2.2.1	NMR-Spektren.....	94
2.2.4.2.2.2	Massenspektren.....	100
2.2.4.2.3	Perspektiven.....	101
2.2.4.3	Darstellung eines polycyclischen Ring- systems mit B_2N_4 -Einheit.....	102
3	Stabilisierung von Diboran(4)-Verbin- dungen durch sterisch anspruchsvolle Substituenten.....	106
3.1	Bis(dialkylamino)diboran(4)-Verbindun- gen.....	107
3.1.1	Bis(tert.-butyl)-bis(dialkylamino)di- borane(4).....	107
3.1.2	Bis(trimethylstannyl)-bis(dimethylami- no)diboran(4).....	109
3.2	1,2-Bis(tert.-butyl)diboran(4)-Verbin- dungen.....	110
3.2.1	Vorbemerkungen.....	110
3.2.2	Bis(tert.-butyl)dihalogen-diborane(4)..	110
3.2.3	Bis(methylthio)- und Dimethoxy-bis- (tert.-butyl)diborane(4).....	116
3.2.4	Versuche zur Darstellung von 1,2-Bis- (tert.-butyl)diboran(4).....	120

3.3	Tri- und Tetraalkyldiborane(4).....	122
3.3.1	Vorbemerkungen.....	122
3.3.2	Zur Darstellung von Tetraalkyldiborane- nen(4).....	123
3.3.2.1	Versuch zur Reduktion von 9-Brom-9- bora[3.3.1]bicyclononan.....	123
3.3.2.2	Zur Alkylierung mit Metallalkylen.....	124
3.3.2.2.1	Versuche zur Alkylierung von Bis(tert.- butyl)dihalogendiboranen(4).....	124
3.3.2.2.2	Alkylierung von Tetrakis(methoxy)dibo- ran(4).....	124
3.3.2.3	Alkylierung und Silylierung von Tris- (tert.-butyl)methoxydiboran(4).....	126
3.4	Zur thermischen Stabilität der tert.- Butyldiborane(4).....	130
3.5	Ausblick.....	135
3.6	Spektroskopische Untersuchungen.....	136
3.6.1	NMR-Untersuchungen.....	136
3.6.2	Massenspektroskopische Untersuchungen..	145
4	Experimenteller Teil.....	151
4.1	Arbeitstechnik.....	151
4.2	Ausgangsverbindungen.....	152
4.3	Beschreibung der Versuche.....	154
5	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	208
6	Literaturverzeichnis.....	211

Verwendete Abkürzungen

R, R'	Alkyl
X; Y	funktionelle Reste
M	Metall
Me	Methyl
Et	Ethyl
^t Bu	tert.-Butyl
ⁿ Bu	n-Butyl
py	Pyridin
Hal	Halogenid
Lsgm	Lösungsmittel
Fp	Schmelzpunkt
Sdp	Siedepunkt
RT	Raumtemperatur
ΔT	Temperaturzufuhr
WSV	Vakuum der Wasserstrahlpumpe
ÖV	Vakuum der Ölpumpe
HV	Vakuum der Quecksilberdiffusionspumpe
Lit	Literatur
t	Zeit
d	Tage
h	Stunden
min	Minuten
ber	berechneter Wert
gef	gefundenener Wert

VII

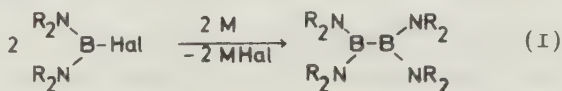
δ, Δ	chemische Verschiebung, Änderung der chemischen Verschiebung
S; D; T; Q; M	Singulett, Dublett, Triplett, Quartett, Multiplett
J	Kopplungskonstante
TMS	Tetramethylsilan
m/e	relative Masseneinheit

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Alfred Stock, der, wie Egon Wiberg⁸¹⁾ sagte, die "Renaissance der Anorganischen Chemie" einleitete, muß als Begründer der Chemie der Diboran(4)-Verbindungen gelten. So geht die Synthese der ersten Diboran(4)-Spezies, des Dibortetrachlorids B_2Cl_4 ¹⁷⁷⁾, durch elektrische Entladung zwischen Zinkelektroden im Jahre 1925 auf ihn zurück.

35 Jahre blieb das B_2Cl_4 , das nur unter hohem apparativen Aufwand und nur in geringen Mengen zu synthetisieren ist, der einzige Zugang zu den Diboranen(4).

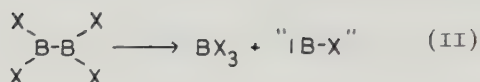
Erst 1960 fanden Brotherton et.al.¹⁰²⁾ sowie Nöth und Meister⁷⁴⁾ in unabhängigen Arbeiten einen neuen, präparativ leicht zu beschreitenden Weg zu B_2X_4 -Verbindungen. In Anlehnung an die Wurtz-Fittig-Reaktion führte die Dehalogenierung von Diaminoborhalogeniden mit Alkalimetallen zu Tetrakis(dialkylamino)diboranen(4).



M= Na, K

Mit dieser Synthese war der Zugang zu Diboran(4)-Verbindungen nicht mehr so "steinig" wie in früheren Jahren und erlaubte damit eine intensivere Erforschung dieser Verbindungsklasse¹⁰¹⁾¹³⁰⁾.

Dabei zeigte sich, daß die Stabilität dieser Diborane(4) stark von der elektronischen Absättigung durch Liganden abhängig ist. Sie zersetzen sich unter Redoxdisproportionierung gemäß (II).



Dies erklärt, warum noch viele Diboran(4)-Derivate im Gegensatz zu ihren Bor(III)-Analoga unbekannt sind. Als Beispiel seien die alkylierten Diborane(4) genannt. So waren vor Beginn dieser Untersuchung z.B. nur dialkylierte Diborane(4) mit Aminosubstituenten¹⁷⁸⁾ sowie das $\text{Me}_2\text{B}_2\text{Cl}_2$, das Timms¹²⁰⁾ durch Cokondensation von MeBCl_2 und Cu-Atomen erhalten hatte, bekannt. Zahlreiche Versuche, tetraalkylierte Diborane zu synthetisieren, waren gescheitert¹¹⁹⁾.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, über die Darstellung bisher unbekannter Diboran(4)-Verbindungen weitere Aufschlüsse über die Stabilität dieser Subborane zu erhalten. Der Einbau von B-B-Gruppierungen in Ringsysteme sollte dabei auf mehrere Fragen Antwort geben:

Führt der Austausch eines Boratoms gegen eine Diborgruppierung in einem Heterocyclus zu veränderten Eigenschaften der Ringe?

Stabilisiert der Einbau in Ringsysteme die B-B-Bindung?

Welche Produkte werden bei der Thermolyse von Diboran(4)-Heterocyclen erhalten?

Außerdem sollte die Frage untersucht werden, ob durch sperrige Substituenten Diborane(4) kinetisch gegen die Redoxdisproportionierung stabilisiert werden können. Darauf sollte die Synthese und Untersuchung von tert.-Butyl-substituierten Diboranen(4) Antwort geben.

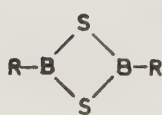
2 Stabilisierung von Diboran(⁴)-Verbindungen durch Ringbildung

2.1 Bor-Schwefel-Heterocyclen mit Dibor-Einheiten im Ring

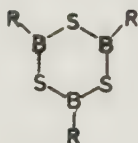
2.1.1 1,3-Dithia-4,5-diborolane, 1,3-Dithia-2,4,5-triborolane, 1,4-Dithia-2,3,5,6-tetraborinane

Wiberg und Sturm¹⁾²⁾ erkannten 1953 die Stock'schen⁷⁶⁾⁷⁷⁾

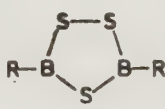
Additionsverbindungen $B_2S_3 \cdot BX_3$ als Borthiine 12. Es dauerte mehr als 10 Jahre, ehe weitere, nur Bor und Schwefel enthaltene Ringsysteme durch Schmidt und Siebert (13)³⁾, Malhotra (6)³⁾ sowie Forstner und Muetterties (11)⁴⁾ in den Jahren 1964 - 1966 synthetisiert und beschrieben wurden.



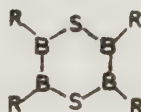
11⁴⁾



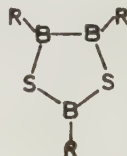
12¹⁾²⁾



13⁵⁾



6³⁾

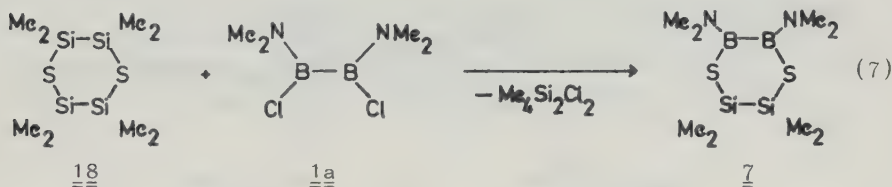


8

Doch sprechen die für B-S-Heterocyclen mit dreibindigem Bor ungewöhnlichen Eigenschaften von 6³⁾ ($R = NMe_2$, $\delta^{11}B$ 7.1 ppm, geringe Hydrolyseempfindlichkeit) gegen die Formel 6; eine Überprüfung war daher angebracht⁶⁾!

Außerdem fehlt in der oben aufgeführten Reihe als weiteres Ringsystem mit B_3S_2 -Gerüst 8, dessen Stickstoff-Analogen seit 1968⁷⁾ bekannt ist. Die Synthese und Charakterisierung von 6 und 8 sollten zudem die Grundlage für eine vergleichende Untersuchung der 6π -Elektronen-Systeme 12 und 13 mit den 4π -Elektronen-Heterocyclen 6 und 8 bilden. Das bisher wenig untersuchte Verhalten von Dibor-Einheiten in Ringsystemen bildet einen weiteren reizvollen Anstoß zu diesen Untersuchungen.

Die Darstellung von 7 gelingt durch Umsetzung von Octamethyldithiatetrasilacyclohexan 18 mit Bis(dimethylamino)dibordichlorid 1a unter Abspaltung von Tetramethyldichlordisilan nach (7).

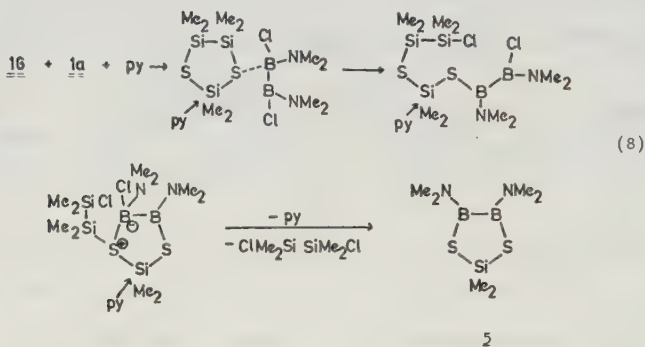


Die vorgestellten Reaktionen (Versuche 1 und 3) ergeben nach längerem Rückflußkochen in CH_2Cl_2 die neuen Heterocyclen 5 und 7 in guten Ausbeuten. Die Zugabe von Pyridin katalysiert die Reaktionen. Wir nehmen an¹²⁾, daß das Pyridin an einem Si-Atom nucleophil angreift und damit die Basizität des benachbarten S-Atoms erhöht. 1 ist relativ wenig lewisacid, da die Boratome durch die Dimethylaminogruppen elektronisch gut abgesättigt werden. Die durch Pyridin erhöhte Basizität des Schwefels sollte den nucleophilen Angriff des Schwefels an einem Boratom von 1 erleichtern.

Eine ebenfalls mögliche Wechselwirkung der Dimethylaminogruppen von 1 mit einem Si-Atom der Silthiane erscheint aus zwei Gründen wenig wahrscheinlich: a) eine borgebundene Dimethylaminogruppe besitzt durch die starke B-N- π -Wechselwirkung nur geringe Basizität, b) der Koordinierung der Aminogruppe an ein Si-Atom sollte - zumindest als Konkurrenzreaktion - eine Übertragung dieser Gruppe folgen. Für das Auftreten von Aminosilanen wurden aber keine Hinweise gefunden.

Die Koordination des Pyridins an 16 kann sowohl an einem Si-Atom in 2-Stellung als auch an der Disilangruppierung erfolgen. Wir nehmen aus zwei Gründen an, daß die erste Möglichkeit zutrifft: a) das von zwei Schwefelatomen flankierte Si-Atom sollte acider sein, b) der nucleophile Angriff des Pyridins in 2-Stellung sollte sterisch begünstigt werden.

Diese Überlegung erklärt auch die Reaktion (6), die ausschließlich nach (6b) verläuft, denn das koordinierte Pyridin verhindert einen nucleophilen Angriff auf dieses Siliziumatom und begünstigt zugleich die B-S-Wechselwirkung, worauf der Ringschluß zu 5 nach (8) erfolgt.

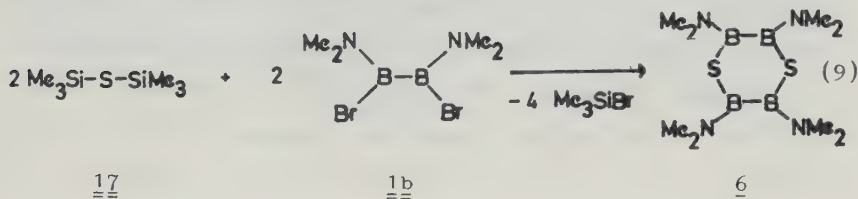


Bei den Reaktionen (5), (6) und (7) konnten NMR-spektroskopisch keine Zwischenstufen nachgewiesen werden, wie es Barlos und Nöth¹⁵⁾ bei der Ringspaltung von Cyclotrisilazanen mit Borhalogeniden gelang. Es ist daher anzunehmen, daß die Ringöffnung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

2.1.1.1.2 Spaltung von Hexamethyldisilthian mit Dibordihalogeniden

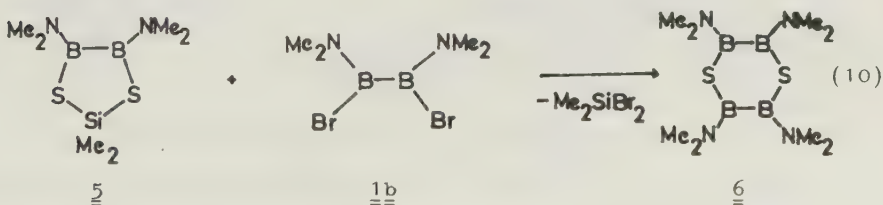
Malhotra³⁾ beschrieb, daß 2,3,5,6-Tetrakis(dimethylamino)-1,4-dithia-2,3,5,6-tetraborinan 6 über die Reaktion von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ 2 mit H_2S und HCl darstellbar ist. Wie in 2.1.1 erwähnt, sprechen die angegebenen Eigenschaften aber für eine Verbindung mit tetrakoordiniertem Bor.

Wir fanden, daß 6 leicht über die Silthianspaltung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ 17 mit 1b gemäß (9)* zugänglich ist.



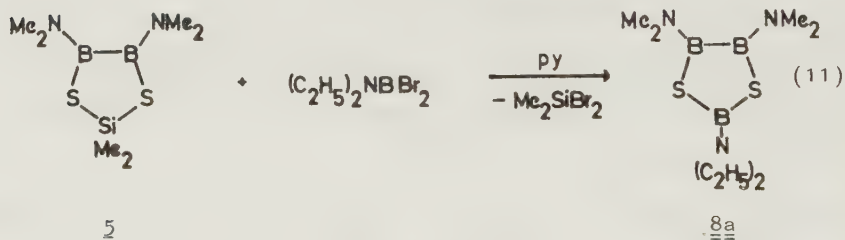
2.1.1.1.3 Spaltung der Si-S-Bindung von 1,3-Dithia-2-sila-4,5-diborolan

Auch die Spaltung von cyclischen Si-S-Verbindungen sollte nach dem in 2.1.1.1 Gesagten möglich sein. Dies belegt die Synthese von 6 aus 5 nach (10).



* Die Ausbeute von 46% (Versuch 2b) läßt sich durch Verkürzen der Reaktionszeit (Kap.2.1.1.3.1) sicher steigern. Die Verwendung eines hoch siedenden polaren Lösungsmittels sollte ebenfalls durch Unterdrückung der Kettenbildung zur Erhöhung der Ausbeute von 6 beitragen.

Da 5 aus 14, 15 und 16 darstellbar ist, gelingt durch Variation der Molverhältnisse auch die Synthese von 6 aus den Si-S-Heterocyclen, 16^{*} und 14, wenn auch nur in mäßiger Ausbeute. Die Darstellung von 6 nach (9) und (10) fordert relativ drastische Reaktionsbedingungen wie mehrstündiges Erhitzen auf 130°C. Eine schwefelgebundene Borylgruppe reduziert offensichtlich stark die Basizität des Chalkogens, so daß der elektrophile Angriff von 1 auf den Schwefel stark behindert ist. Nachdem über die Silthianspaltung von 5 ein B₄S₂-Ringsystem darstellbar war, sollte durch Reaktion von 5 mit Bordihalogeniden auch der B₃S₂-Heterocyclus 8 zu synthetisieren sein. Erfolgreich verlief Reaktion (11) in Gegenwart von Pyridin^{**}.

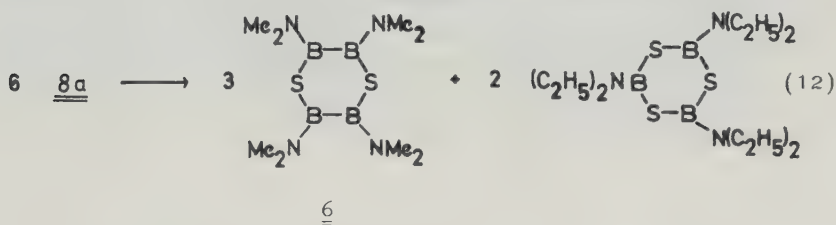


Dabei konnte [(C₂H₅)₂NBS]₃ als Nebenprodukt identifiziert werden. Da bei den Reaktionsbedingungen sowohl 5 als auch 8a stabil sein sollten, nehmen wir an, daß durch Angriff von

* Über diesen Syntheseweg konnte 6 in Zusammenarbeit mit T.Taeger¹³⁾ zuerst dargestellt werden. Die dabei erreichte Ausbeute konnte nicht mehr wiederholt werden.

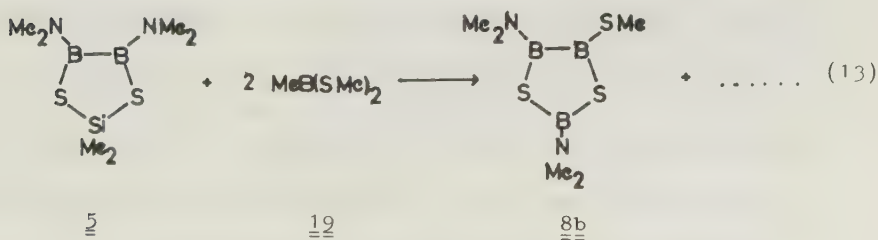
** Der ebenfalls denkbare Weg von einem B₂Si₂-Ringsystem durch Abspaltung der Disilangruppe mit 1 zu B₃S₂-Ringen zu gelangen, mißlang¹⁴⁾.

$(C_2H_5)_2NBBR_2$ die Ringöffnung erfolgt und von diesem Zwischenprodukt aus eine Konkurrenz zwischen dem Ringschluß zu 8a und einer Disproportionierung nach (12) einsetzt.



Weitere Umsetzungen von 5 mit PhBCl_2 zu Dithiatriborolanen sowie PhPCl_2 , MePCl_2 und MeP(S)Cl_2 zu Phosphadithiadiborolanen führten zum Abbau von 5. NMR-spektroskopisch konnte neben Me_2SiCl_2 auch $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ beobachtet werden. Es resultierten nicht charakterisierbare, "polymere" Produkte, so daß diese Versuche nur am Rande erwähnt werden sollen.

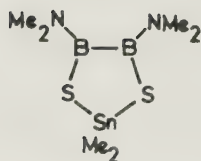
Ein weiteres Dithiatriborolan-Derivat wurde überraschend bei der Umsetzung von 5 mit MeB(SMe)_2 19 erhalten (13).



Unter den Produkten, die neben 8b bei der Aufarbeitung anfielen, konnten unumgesetztes 19, MeB(SMe)NMe_2 ¹¹³⁾ sowie $(\text{Me}_2\text{SiS})_3$ ¹⁵⁰⁾ NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Eine Diskussion des Reaktionsablaufs, die nur spekulativen Charakter hätte, halten wir nicht für zweckmäßig.

2.1.1.2 Darstellung über Sn-S-Spaltung

Die Sn-S-Spaltung wurde von Vahrenkamp¹⁶⁾ zur Darstellung boryl-substituierter Stannthiane eingesetzt. Die Chemie der Si-S-Bindung kann nicht generell mit der Sn-S-Bindung verglichen werden, denn Verbindungen des Typs R_2B-S-X sind für $X = SnMe_3$ stabil, für $X = SiMe_3$ erfolgt jedoch sofort eine Disproportionierung in Diborylsulfane und Disilthiane¹⁰⁾.

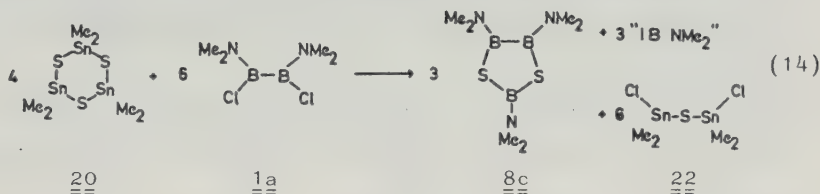


21

Versuche, aus Hexamethyl-2,4,6-trithia-1,3,5-tristanna-cyclohexan und 1a das zu 5 analoge stannylierte Ringsystem 21 darzustellen, nahmen einen überraschenden Verlauf. Die Aufarbeitung ergab nämlich das zu 20% verunreinigte 2,4,5-Tris(dimethylamino)-1,3-dithia-2,4,5-triborolan 8c. Der zinnhaltige Heterocyclus 21 konnte nicht nachgewiesen werden. Wir nehmen daher an, daß nach dem Angriff von 1a auf 20 und Öffnung des Ringes Reaktion bis zum B_4S_2 -Heterocyclus 6 erfolgt. Dabei ist es nicht möglich zu entscheiden, ob 21 als Zwischenprodukt auftritt oder ein schneller Abbau der primär gebildeten Kette durch weitere Sn-S-Spaltung eintritt*. Da 6 in Gegenwart "basischer" Ringe sich zum B_3S_2 -Fünfring 8c und Polymeren "B-NMe₂" zersetzt

* Die Abspaltung von $(Me_2ClSn)_2S$ 22 spricht für eine intermediäre Bildung von 21. Ein Kettenabbau sollte Me_2SnCl_2 liefern. Da aber Me_2SnCl_2 mit 20 zu 22¹⁷⁾ reagiert, muß diese Frage offen bleiben.

(2.1.1.3.1), ist die Bildung von $\underline{8c}$ bei der Reaktion (14) verständlich.



2.1.1.3 Eigenschaften der neuen Heterocyclen

Die neuen Heterocyclen $\underline{5}$, $\underline{6}$, $\underline{8b}$ und $\underline{8c}$ bilden farblose Kristalle, $\underline{7}$ und $\underline{8a}$ sind klare Flüssigkeiten. Alle Verbindungen sind sehr hydrolyseempfindlich. Gemäß Massenspektren und, soweit durchgeführt, Röntgenstrukturanalysen liegen die Verbindungen monomer vor.

2.1.1.3.1 Thermische Stabilität der neuen Heterocyclen

Die thermische Stabilität von cyclischen B-S-Verbindungen ist sehr unterschiedlich. Zum Beispiel zerfällt $(\text{BrBS})_3$ bei 80°C , während $(\text{BrB})_2\text{S}_3$ bei 200°C mehrere Stunden stabil ist¹⁸⁾.

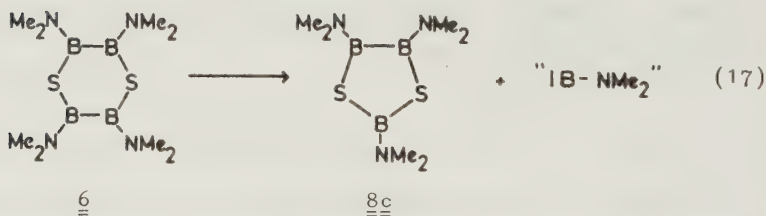
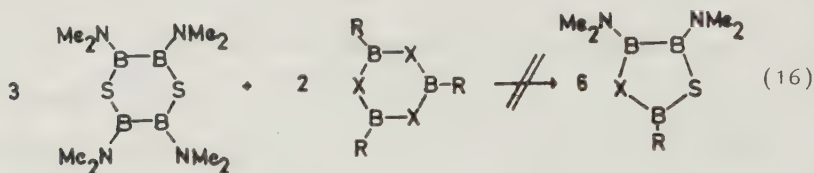
Uns interessierte im Hinblick auf die Disproportionierung von Diboran(4)-Verbindungen durch thermische Belastung nach (15)²⁰⁻²²⁾ die thermische Stabilität der neuen Heterocyclen.



Untersucht wurden $\underline{5}$, $\underline{6}$ und $\underline{8c}$. $\underline{8b}$ und $\underline{7}$ wurden auf Grund der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge nicht untersucht. Bei $\underline{8a}$ wurde auf eine Thermolyse verzichtet, da ein Einfluß der Verunreinigungen nicht auszuschließen war.

Bei den fünfgliedrigen Ringen 5 und 8c läßt sich bei 140°C bzw. 120°C in Toluol und geschlossenem Rohr selbst nach mehreren Tagen keine Zersetzung nachweisen. Auch in Gegenwart von Pyridin bleiben 5 und 8c unter den gleichen Bedingungen unverändert.

Bei Versuchen, Ringaustauschreaktionen zwischen 6 und anderen Heterocyclen durchzuführen²³⁾ (16), fanden wir, daß 6 nach Gleichung (17) reagiert.

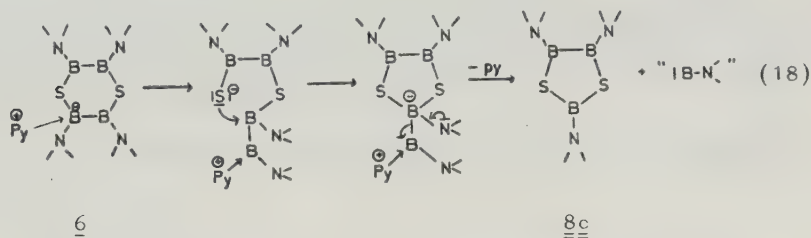


So beschleunigen zugesetzte Heterocyclen wie $(\text{Me}_2\text{NBO})_3$, $(\text{PhBS})_3$, $(\text{PhBNMeNMe})_2$ oder Pyridin den Zerfall von reinem 6 erheblich. Da die Heterocyclen bzw. Pyridin nach vollständiger Zersetzung von 6 unverändert isoliert bzw. spektroskopisch nachgewiesen werden können, greifen sie offenbar nur katalytisch in die Reaktion ein.

Mathiasch²⁴⁾ beobachtete einen analogen Zerfall bei dem $(\text{Me}_2\text{Sn})_4\text{S}_2$ -Ring. Bei RT zerfällt dieser Heterocyclus innerhalb 24h vollständig in $(\text{Me}_2\text{Sn})_3\text{S}_2$ und Me_2Sn .

Wir nehmen an, daß über Adduktbildung die Schwächung einer B-S-Bindung erfolgt, die zur Ringöffnung führt. Wechselwir-

kung zwischen dem Schwefel und dem Bor in 5-Stellung ergibt ein spannungsarmes 5-Ringsystem, das unter Redoxdisproportionierung zu 8c und dem Boren abreagiert. (18) schematisiert diese Vorstellung.



Durch den biphilen Charakter der Heterocyclen ist eine Koordination am Bor und am Schwefel möglich. Beides sollte zu einer Schwächung der B-S-Bindung führen. Da anzunehmen ist, daß die Ringöffnung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, wird so der schnelle Abbau von 6 nach 8c in Anwesenheit der Heterocyclen verständlich.

Substanz	Dauer	Temperatur	Lösungsmittel	Bemerkungen
<u>5</u>	8d	140°C	Toluol	keine Zersetzung
<u>5</u>	8d	140°C	Tol/Py	keine Zersetzung
<u>6</u>	9d	120°C	Toluol	vollständige Zersetzung in <u>8c</u>
<u>6</u>	5d	120°C	Tol/Py	vollständige Zersetzung in <u>8c</u>
<u>6</u>	1d	120°C	Toluol (PhBNCH ₃ NCH ₃) ₂	vollständige Zersetzung in <u>8c</u> (PhBNCH ₃ NCH ₃) ₂ lag unverändert vor
<u>8c</u>	4d	120°C	Tol/Py	keine Zersetzung
<u>8c</u>	4d	120°C	Toluol	keine Zersetzung

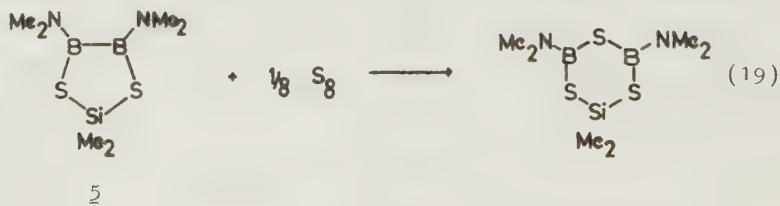
Tab.1 Thermolysen der Diborheterocyclen 5, 6 und 8c

Die hohe thermische Stabilität der formal 4π -Elektronen-Heterocyclen 5, 8c und 6 in Abwesenheit von Katalysatoren ist überraschend. Der leichtere Zerfall von 6 im Vergleich zur Stabilität von 5 und 8c bei gleichen Bedingungen ist ein weiteres Beispiel für die höhere Stabilität von Fünfring-Heterocyclen des Bors im Vergleich zu 6-gliedrigen Heterocyclen¹⁹⁾²⁵⁾.

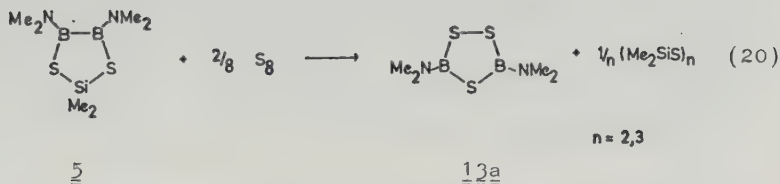
2.1.1.3.2 Versuche zur Ringexpansion mit Schwefel

Die Oxidation der B-B-Bindung zur Darstellung von neuen Borverbindungen ist hauptsächlich bei der Addition von Olefinen an Tetrahalogendiboranen untersucht²⁶⁻²⁹⁾. Die B-B-Bindung wird außerdem rasch von Halogenen³³⁾, Me_2NCl ³¹⁾ und Sauerstoff³²⁾ gespalten. Schwefel reagiert mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$ bei 100°C nur sehr langsam. Die Hydrolyse liefert H_2S ³³⁾. Die Reaktivität der B-B-Bindung gegenüber Oxidationsmitteln hängt stark von der elektronischen Absättigung der Boratome ab. Dibortetrahalogenide sind demnach am reaktionsfreudigsten, $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ ist sehr reaktionsträge²⁶⁻²⁹⁾.

Die Oxidation von 5 mit Schwefel sollte zu den bisher unbekannten Silaborthiinen, deren Stickstoffanaloga¹⁵⁾ bekannt sind, führen.

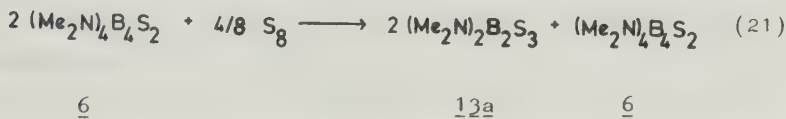


Reaktion erfolgt allerdings erst unter recht drastischen Versuchsbedingungen, d.h. mehrtägigem Kochen unter Rückfluß in Benzol. Dabei entsteht mit überschüssigem Schwefel allerdings kein B_2SiS_3 -Sechsring, sondern gemäß (20) das Trithia-diborolan, 13a.



Dieses ist auch das Produkt, das bei der Umsetzung von 6 mit einem Überschuß an Schwefel gebildet wird.

Bei stöchiometrischem Einsatz von Schwefel mit 6 erfolgt Reaktion nach (21).



¹¹B-NMR-Signale bei 39.4 und 36.6 ppm mit einem Anteil von 15% sprechen für Zwischenprodukte mit Borthiinstruktur*, wie (Me₂NB)₄S₃ und (Me₂NB)₄S₄. Offensichtlich werden unter den Reaktionsbedingungen Borthiine ebenfalls mit Schwefel zu 13a oxidiert, wie Siebert für (BrBS)₃ nachwies³⁰⁾.

5 reagiert mit einem Äquivalent Schwefel sehr komplex. Es tritt ebenfalls Oxidation der B-B-Bindung ein. ¹¹B-NMR-spektroskopisch wird neben der Hauptresonanz bei 44.0 ppm [5 und/oder (Me₂N)₂B₂S₃] ein Signal bei 37.9 ppm mit einem Anteil bis ca 40% am Reaktionsgemisch beobachtet. Dies läßt auf einen Reaktionsablauf gemäß (19) schließen. Eine Reinigung und Isolierung der Produkte scheiterte.

Die Ringexpansion von 5 mit Schwefel führte somit nicht zu den erwarteten Silaborthiinen. Jedoch wird die B-B-Bindung

* 6 reagiert nicht mit 13a in 2d bei 80°C, wie ein NMR-Versuch nachwies.

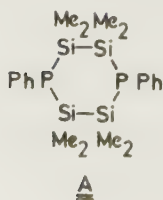
wenn auch in offenbar komplexer Weise oxidiert. Stärkere Oxidationsmittel als Schwefel sollten für eine Ringexpansion oder Ringöffnung an der B-B-Bindung geeigneter sein und unter milderen Bedingungen reagieren³²⁾.

2.1.1.3.3 Spektroskopische Untersuchungen

2.1.1.3.3.1 Kernresonanzuntersuchungen

Die Tabelle 2 enthält die ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten der neuen Heterocyclen. Zum Vergleich dienen die Si-S-Ringsysteme 16 und 18, sowie der von Shore³⁴⁾ synthetisierte Heterocyclus 24. Außerdem wurde Bis(dimethylamino)-bis(methylthio)diboran⁽⁴⁾ aus der Dichlorverbindung 1a nach der Bleisalzmethode³⁵⁾ dargestellt, da Verbindungen dieses Typs bisher NMR-spektroskopisch noch nicht charakterisiert wurden³⁶⁾.

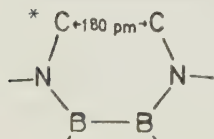
Der Austausch der Disilyl-Gruppierung in 16 gegen eine Diboryl⁽⁴⁾-Einheit zeigt keinen Einfluß auf die Abschirmung der Methyl-Protonen am Silizium. Wird jedoch diese Gruppierung in 18 durch eine Diboryl⁽⁴⁾-Gruppe zu 7 ersetzt, so erfahren die Methyl-Protonen der Siliziumatome einen Abschirmungsgewinn, wobei das 1:1-Dublett auf nicht äquivalente Methylgruppen hinweist. 18 besitzt dagegen nur ein einziges NMR-Signal. Sowohl für 18 als auch für 7 sind nicht planare Ring-



systeme anzunehmen. Da Hexamethyl-trithiasilacyclohexan nach Elektronenbeugungsaufnahmen Sesselkonformation besitzt und auch das 1,4-Diphosphatetrasilacyclohexan A in der Sesselform vorliegt¹⁴⁸⁾, ist auch

für 18 diese Ringkonformation wahrscheinlich. Das einzige ^1H -NMR-Signal von 18 belegt also eine rasche Konformationsänderung in Lösung, da für die axialen und äquatorialen Methylgruppen nur ein Resonanzsignal, das einen Mittelwert anzeigt, gefunden wird.

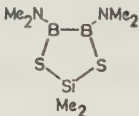
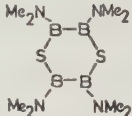
Das 1:1-Dublett von 7 belegt, daß bei dieser Verbindung die Aktivierungsenergie der Konformationsänderung höher ist, als bei 18. Eine Konformationsänderung bei 7 würde zu einer energieungünstigen "Scherung" der beiden BNC_2 -Ebenen* (d.h. kurzzeitig muß ein planares CNBBNC-Gerüst auftreten) oder durch Verdrillen der BNC_2 -Ebenen zu einer Schwächung der BN-Bindungen führen. Von den beiden Möglichkeiten dürfte die zweite wahrscheinlicher sein, da bei einer Verdrillung um $\sim 30^\circ$ die π -Bindung nur um 20% reduziert wird (siehe 2.1.1.3.3.2 sowie Seite). Die Rotationsbarriere dürfte analog 5 und 6 (siehe Tab.3) etwa 84 kJ/Mol (20 kcal/Mol) betragen. Daher sollte die Aktivierungsenergie der Konformationsänderung in einer ähnlichen Größenordnung liegen. Die Tieffeldverschiebung der Protonen der SMe-Gruppe in 8b um $\Delta = 0.41$ ppm sowie der Abschirmungsverlust des Methylthio-Kohlenstoffs in 8b mit $\Delta = 5.28$ ppm bezogen auf 23 sind ebenfalls erwähnenswert. Diese Tieffeldverschiebungen dürften jedoch weniger auf stärkere π -Anteile der B-S-Bindung in 8b zurückgehen als auf die durch die Fünfringstruktur bedingten Bindungswinkel und damit unterschiedlichen s-Anteil-



* Legt man die Daten der Röntgenstruktur von 6 zugrunde, würde ein ebenes CNBBNC-Skelett einen Abstand der inneren C-Atome von 180 pm bedingen, d.h. eine starke sterische Hinderung der CH_3 -Gruppen.

len in der B-S-Bindung. In 23 ist der BS- π -Bindungsanteil relativ gering, hier sättigen die Dimethylaminogruppen die Boratome genügend elektronisch ab.

Allen Verbindungen ist ein 1:1-"Dublett" der Dimethylaminogruppen der Diboryl(4)-Gruppierung gemeinsam. Es zeigt gehinderte Rotation um die B-N-Bindung an. Die bei sehr tiefem Feld liegenden ^1H - und ^{13}C -Resonanzen der Dimethylaminogruppen geben einen ersten Hinweis auf eine B-N-Bindung mit sehr hohem Doppelbindungsanteil. Dieser wird durch die Röntgenstrukturuntersuchung von 5 und 6 (siehe 2.1.1.3.3.2) und Bestimmung ihrer Rotationsbarrieren bestätigt.

		
	<u>5</u>	<u>6</u>
T_c ($^{\circ}\text{C}$)	106	>130
ν_{max} (Hz)	13	9.15
ΔG^*	83 kJ/Mol (19.9 kcal/Mol)	>89.5 kJ/Mol (21.4 kcal/Mol)
Lösungsmittel	Toluol	Toluol

Tab.3 . Rotationsbarrieren der B-N-Bindungen von 5 und 6

Die Tabelle 3 zeigt die nach Shanan-Atidi und Bar-Eli³⁹⁾ berechneten ΔG^* -Werte für die Aktivierungsenergie der Rotation um die B-N-Bindung. Von 6 konnte in Toluol die Koaleszenztemperatur nicht bestimmt werden. Die Restaufspaltung des Dubletts bei 130°C betrug noch 7.5 Hz. Die ermittelten ΔG^* -Werte liegen in dem für Monoaminoborane gefundenen Bereich von 71-100 kJ/Mol (17-24 kcal/Mol)⁴⁰⁾

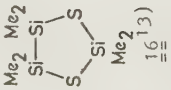
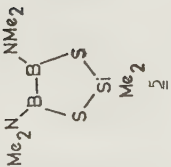
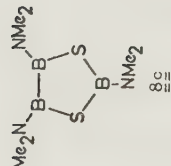
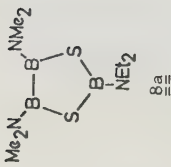
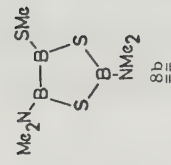
jedoch etwas höher als die von Taeger¹³⁾ bestimmten Rotationsbarrieren für Aminomercaptoborane. Dies steht im Einklang mit ΔG^* von 53.1 kJ/Mol (12.7 kcal/Mol) für $B_2(NMe_2)_4$ 2, der gut mit ΔG^* für Alkyldiaminoboranen zu korrelieren ist⁴¹⁾.

Die ^{11}B -NMR-Signale der Dibor-Verbindungen besitzen auf Grund von Bor-Bor-Kopplung und der Linienverbreiterung durch die Quadrupolmomente der Isotope ^{10}B und ^{11}B Halbhöhenbreiten zwischen 200 und 350 Hz⁴²⁾. Dies erschwert die exakte Bestimmung der chemischen Verschiebung, die dadurch mit einem Auswertefehler von ± 0.2 ppm behaftet ist.

Die chemischen Verschiebungen der NB_2S -Strukturelemente finden sich in dem engen Bereich von 4.4 ppm. Das ^{11}B -NMR-Signal der nichtcyclischen Verbindung 23 liegt, wie erwartet⁴³⁾, mit 47.7 ppm bei tiefstem Feld. Der Einbau dieser Struktureinheit in ein sechsgliedriges Ringsystem (6, 7 und 24) verursacht dazu eine Hochfeldverschiebung von 3.4 bis 4.4 ppm, in den fünfgliedrigen Heterocyclen 5 und 8 hingegen nur um 0.1 bis 2.6 ppm. Dieser Gang wurde auch für andere Strukturelemente in offenen bzw 5- und 6-gliedrigen Heterocyclen beobachtet⁴³⁾. Die Tieffeldverschiebung bei Verkleinerung der Ringgröße geht auf kleinere Ringinnenwinkel am B-Atom zurück^{44,45)}. Für 5 und 6 betragen die endocyclischen SBB-Winkel 112° bzw 117° (siehe S. 25 und 26).

Die geringen Verschiebungsdifferenzen sind ein weiterer Hinweis darauf, daß die elektronische Absättigung der Boratome in den diskutierten Verbindungen hauptsächlich durch die exocyclischen Dimethylaminogruppen erfolgt, während Ring-

Tab.2 NMR-spektroskopische Daten

$\delta^1\text{H}$ SiCH_3		$\begin{matrix} 0.58(1) \text{ f} \\ 0.46(2) \text{ f} \end{matrix}$ $\begin{matrix} 16 \\ 13 \end{matrix}$					$\begin{matrix} 0.58(1) \\ 2.97(1) \\ 2.93(1) \end{matrix}$ 7.37 J_{CH}^{121} 43.9 41.4 J_{CH}^{132} 45.1	$\begin{matrix} 2.84(1) \text{ a} \\ 2.63(2) \text{ a b} \\ 2.97(2) \text{ b} \\ 2.94(1) \end{matrix}$ $3.32(Q, 0.33)$ $1.13(T, 0.5)$ J_{HCH}^7 46.0 42 (Schulter)	$\begin{matrix} 3.07(1) \\ 2.97(3) \\ 2.93(1) \text{ e} \\ 2.78(2) \text{ e} \\ 2.72(1) \text{ e} \\ 2.44(1) \text{ a} \\ 2.35(1) \text{ a} \end{matrix}$ 43.5 43.1 41.7 41.0 16.8 J_{CH}^{141} $72.0(1) \text{ b}$ $43.5(2) \text{ b}$
------------------------------------	---	--	--	---	---	---	---	--	--

größe und B-S-Wechselwirkungen nur eine untergeordnete Rolle spielen^{46,47)}.

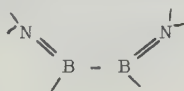
2.1.1.3.3.2 Röntgenstrukturuntersuchungen*

Untersucht wurden 4,5-Bis(dimethylamino)-2,2-dimethyl-1,3-dithia-2-sila-4,5-diborolan, 5, und 2,3,5,6-Tetrakis(dimethylamino)-1,4-dithia-2,3,5,6-tetraborinan, 6. Da eine eingehende Diskussion der Struktur schon erfolgt ist¹²⁾, sei an dieser Stelle nur auf einige wichtige Punkte hingewiesen. ORTEP-Plots der Moleküle zeigen die Abbildungen 1 und 2.

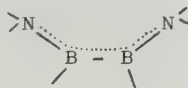
- 1) In 5 und 6 liegen mit 137-138 pm für "Monoaminoborane" sehr kurze B-N-Abstände vor. $\text{Me}_2\text{B-NMe}_2$ zeigt mit 142 pm⁴⁸⁾ eine deutlich längere B-N-Bindung, während der Ersatz der B-ständigen Methylgruppen durch das elektronegative Chlor in $\text{Cl}_2\text{B-NMe}_2$ zu einer deutlichen Abstandsverkürzung auf 138 pm führt¹⁴⁹⁾. Dieses Ergebnis in Verbindung mit den hohen Rotationsbarrieren belegt einen sehr starken π -Bindungsanteil in der B-N-Bindung. Dieser bedingt auch, daß völlig planare $\text{C}_2\text{NB(B)S}$ -Ebenen vorliegen.
- 2) Die beiden planaren C_2NB -Ebenen der Dimethylaminogruppen schließen in 5 einen Winkel von 54.9° , in 6 von 64.5° ein. Der vielleicht energie günstigere Interplanarwinkel von 0° ist wegen des Durchdringens der CH_3 -Wirkungssphären nicht zulässig (siehe Fußnote S.18). Folglich wird ein lokalisiertes π -System nach A gegenüber einer

* Ich danke Prof.Dr.H.Nöth und Dr.H.Fußstetter für die Durchführung dieser Untersuchungen.

Delokalisierung des cis-Butadien-isosteren Systems über die B-B-Bindung nach B, wie es für die sterisch weniger anspruchsvollen Moleküle $B_2(OMe)_4$ und $B_2(NHNMe_2)_4$ ⁴³⁾ diskutiert wird, eindeutig bevorzugt.



A



B

- 3) 5 besitzt mit 172.3 pm wie 6 mit 166.2 und 169.7 pm eine relativ lange B-B-Bindung. Er entspricht etwa dem für B,B'-Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl) gefundenen B-B-Abstand von 169.3 pm, bei einem Winkel von 60° zwischen den Ringebenen⁴⁹⁾.

B-B-Bindungslängen von Dibortetrahalogeniden liegen zwischen 175.2 pm (B_2Cl_4)⁵⁰⁾ und 167 pm (B_2F_4)⁵¹⁾, wobei beide Verbindungen im festen Zustand in D_{2h} Symmetrie vorliegen.

Nach Danielson und Hedberg⁵²⁾ sind lange B-B-Bindungen die Folge einer Coulomb-Abstoßung gleichnamig geladener Boratome. Sie überspielt eine Bindungsverkürzung durch Konjugation. Analoges trifft auch für 5 und 6 zu. Bei 5 und 6 kommt noch eine sterische Behinderung durch die Dimethylaminogruppen bei einem kleinen Winkel zwischen den CNB-Ebenen hinzu, die eine Verlängerung des B-B-Abstandes verursachen. Dieser Effekt sollte für die längere B-B-Bindung in 5 im Vergleich zu 6 verantwortlich sein.

- 4) Der letzte Punkt gilt den relativ langen B-S-Abständen (186-187 pm) in 5 und 6 im Vergleich zu Tritniadiboro-

lanen ($180,3 \text{ pm}$ in $(\text{MeB})_2\text{S}_3^{53}$) und 179 pm in $(\text{ClB})_2\text{S}_3^{53}$) und Tris(organylthio)boranen (180 pm)⁵⁴.

Da der B-S-Abstand in $\text{Me}_2\text{S}\cdot\text{BH}_3$ ebenfalls 184 pm ⁵¹) be-
trägt, können π -Anteile in der B-S-Bindung von 5 und 6
vernachlässigt werden.

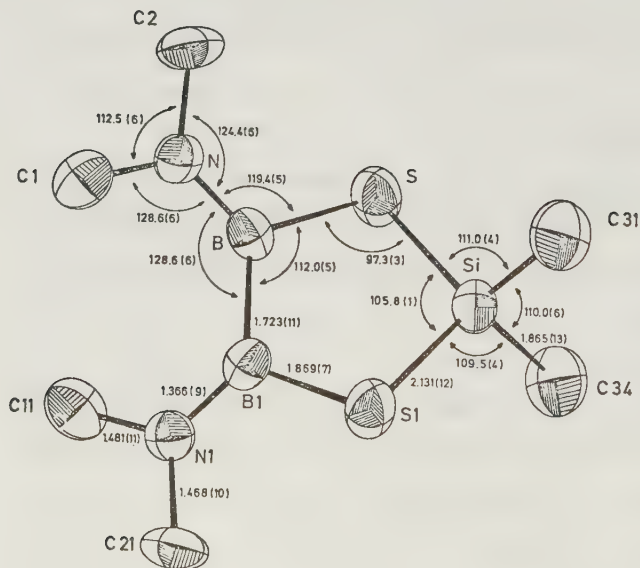


Abb.1 Molekülstruktur von 5 (ORTEP-Plot).

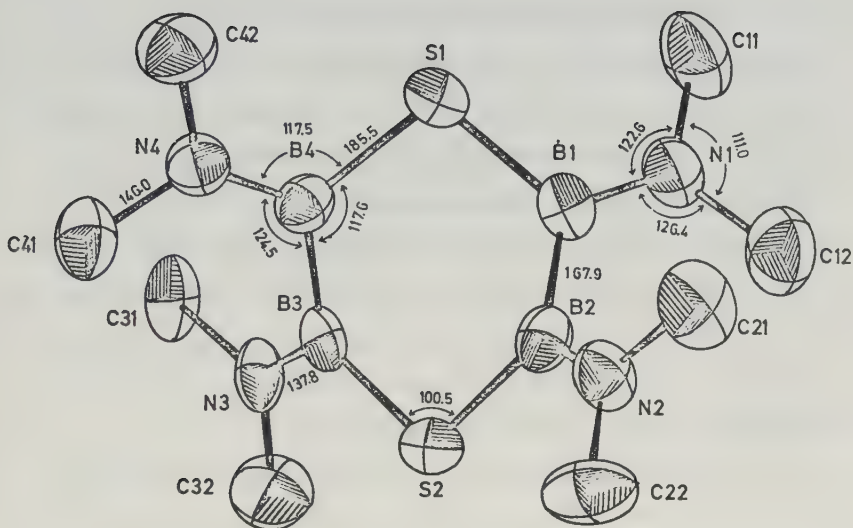


Abb.2a Molekülstruktur von 6 (ORTEP-Plot) mit gemittelten Bindungslängen und -winkeln.

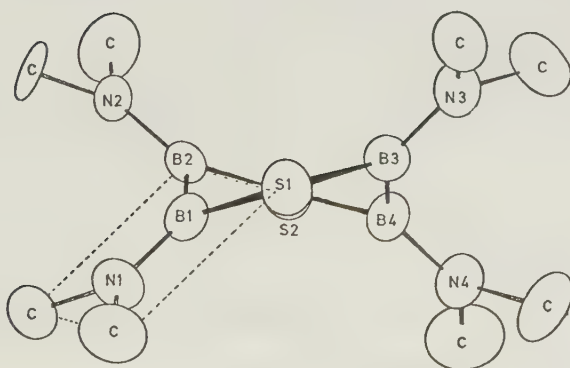


Abb.2b Molekülstruktur von 6 (ORTEP-Plot) mit Blickrichtung in der S1S2-Achse.

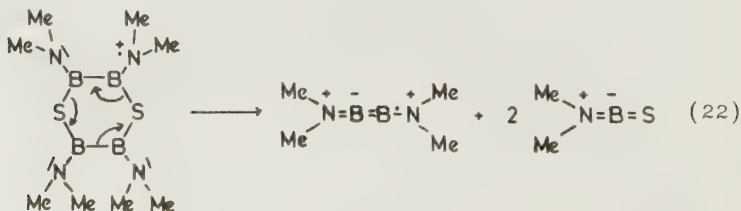
2.1.1.3.3.3 Massenspektroskopische Untersuchungen

Die Massenspektroskopie liefert neben der Charakterisierung einer Verbindung durch Molmasse und Isotopenmuster wichtige Informationen durch Untersuchung ihrer Fragmentierung.

Massenspektroskopisch untersucht wurden die Verbindungen 5, 6, 8b und 8c. Die Frakmentierungsmuster der Heterocyclen sind relativ komplex. Als Beispiel diene das Verhalten von 6 (Schema 1). Da nur relativ wenige Zerfallswege durch metastabile Peaks abgesichert werden konnten, basieren viele Übergänge nur auf qualitativen Annahmen.

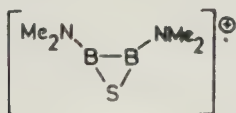
M^+ ist im 20 eV-MS-Spektrum bei allen Verbindungen Basispeak. M^+ ist auch bei 70 eV Elektronenenergie noch sehr intensiv. Für 8c findet man neben M^+ noch M^{2+} und sogar M^{3+} , ein Zeichen dafür, daß das Molekül Ladungen gut stabilisieren kann. M^+ verliert zunächst $CH_3\cdot$ und $H\cdot$.

Für alle Verbindungen ist die Abspaltung von Me_2NBS (m/e 87) als Neutralteilchen charakteristisch⁵⁵). Bei 6 erfolgt von M^+ ausgehend die schrittweise Eliminierung von zwei Teilchen Me_2NBS zur Masse 110, die Basispeak bei 70 eV ist. Als Mechanismus erscheint eine Elektronenumlagerung nach (22) möglich.

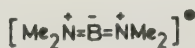


Bei 5 und 8c ist eine Eliminierung nach (22) nicht möglich. Daher besitzt das Fragment der Masse 110 eine wesentlich geringere Intensität.

Ebenso tritt bei allen Verbindungen das Radikalkation 25 (m/e 142) auf. Sein relativer Anteil ist im Abbau von 8c durch die offensichtlich energetisch begünstigte Eliminierung von Me_2NBS aus M^+ am höchsten. 26a mit der Massenzahl 99 bildet bei allen Verbindungen eine wichtige Schlüsselstelle. Dies wurde für Bis(amino)diboran(4)-Verbindungen bereits von Shore⁵⁶⁾ beobachtet. Trotz seiner hohen Intensität wurde bei allen untersuchten Verbindungen kein metastabiler Peak gefunden, der eine eindeutige Zuordnung erlaubt, aus welchem Teilchen höherer Masse dieses Borenium-Kation hervorgeht.

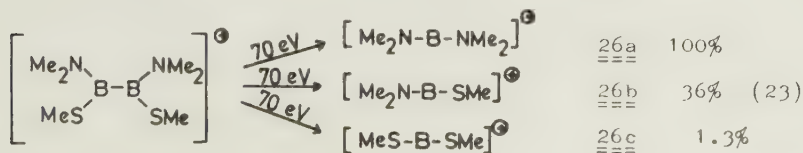


25



26a

Bei 8b besitzt 26a ebenfalls eine hohe Intensität, obwohl die Bildung des Borenium-Kations $[\text{Me}_2\text{N}-\text{B}-\text{SMe}]^+$ 26b (m/e 102) leichter erfolgen sollte. Doch zeigt das Massenspektrum von 23, daß die Bildung der Borenium-Kationen komplexer verläuft als anzunehmen ist (23).



Obwohl zur Bildung von 26b "nur" die B-B-Bindung zu spalten ist, besitzt es eine wesentlich geringere Intensität als 26a. Das untergeordnete Auftreten von 26c ist nicht überraschend, da es auch im MS von $B_2(SMe)_4$ nur mit geringer Intensität erscheint⁵⁶⁾. Die Schwäche der B-S-Bindung ist hierfür ebenso ein Grund, wie die im Vergleich zu $[B(NMe_2)_2]^+$ schlechte elektronische Stabilisierung des Ions.

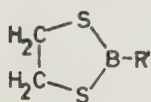
Verbindung Fragment m/e	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>8b</u>	<u>8c</u>
M^+	100%	100%	100%	100%
$M^+ - 15$	51%	68%	51%	37%
142	13%	20%	8%	65%
110	11%	5.8x100%	/	12.5%
102	/	/	14%	/
99	97%	100%	62%	72%

Tab.4 Intensitäten in Prozent von charakteristischen Fragmenten der Verbindungen 5, 6, 8b und 8c bei 70 eV Anregungsenergie. M^+ (^{11}B , ^{32}S) wurde bei allen Verbindungen gleich 100% gesetzt.

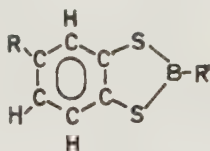
2.1.2 Zum Isomerenproblem bei Dibor-Heterocyclen:
 1,3,2-Dithiaborolene, 1,4-Dithia-2,3-diborine,
 1,4-Dithia-2,3-diborinane

2.1.2.1 Vorbemerkungen

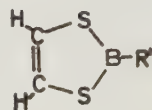
Bei den reinen B-S-Heterocyclen sind das Trithiadiborolan- und das Borthiinsystem gut untersucht, bei B-S-C-Ringsystemen gilt dies für die Dithiaborolane⁵⁸⁾⁵⁹⁾ und, durch neueste Untersuchungen, für die Dithiaborolene⁴⁶⁾⁶⁰⁾. Außerdem sind einige Vertreter des 4,5-Benzo-1,3,2-dithiaborolan-Systems⁶¹⁾⁶²⁾ beschrieben.



Dithiaboro-
lane⁵⁸⁾⁵⁹⁾



Benzodithiabo-
rolane⁶¹⁾⁶²⁾

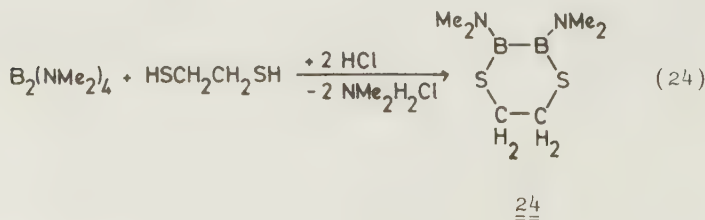


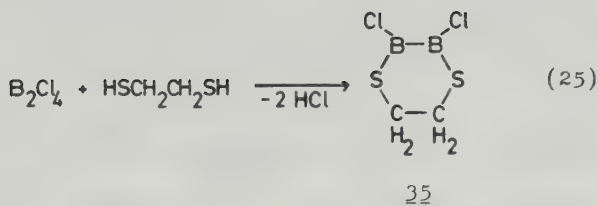
Dithiaboro-
lene⁴⁶⁾⁶⁰⁾

R = CH₃

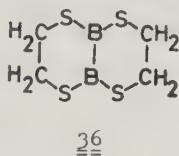
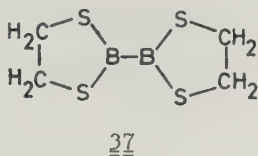
R' = Alkyl-, Phenyl-, NMe₂, NEt₂, Halogene

Heterocyclen mit B₂S₂C₂-Ringgerüst hat Shore³⁴⁾ synthetisiert. Er erhielt die Verbindungen 24 und 25 gemäß (24) und (25).





Bei der Umsetzung von 2 Mol Ethylendithiol mit B_2Cl_4 wurde ein Heterocyclus isoliert, dessen Konstitution (36 oder 37) noch nicht geklärt ist³⁴⁾⁵⁶⁾.

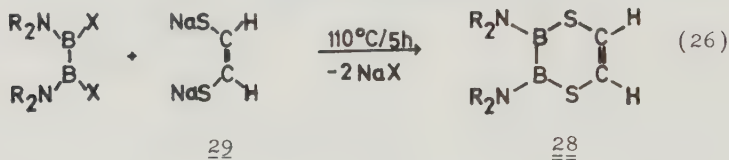


Dies veranlaßte uns, die Untersuchungen über Diboran(4)-Schwefel-Heterocyclen auf 1,4-Dithia-2,3-diborine und 5,6-Benzo-1,4-dithia-2,3-diborinane auszudehnen. Zudem sollten ergänzende Versuche zur Darstellung von 1,4-Dithia-2,3-diborinanen durchgeführt werden. Diese sollten zur Klärung der Isomeriefraage beitragen.

2.1.2.2 Darstellung von 1,4-Dithia-2,3-diborinen

Zur Darstellung von Dithiadiborinen bieten sich die Methoden an⁶⁰⁾, die bei der Synthese von Dithiaborolenen Erfolg hatten. Setzt man dort z.B. wenig lewisacide Verbindungen, wie Aminobordihalogenide ein, dann eignet sich am besten die Umsetzung mit dem Dinatriumsalz des cis-1,2-Dimercaptoethylens⁶⁰⁾. Diese Reaktion wurde auf die Bis(dialkylamino)-dibordihalogenide übertragen, die ebenfalls nur geringe Lewisacidität besitzen. Ein Nachteil der Reaktionsführung

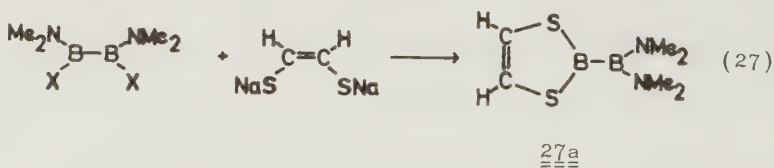
gemäß (26) liegt in den heterogenen Bedingungen, die mehrstündiges Erhitzen in Toluol fordern.



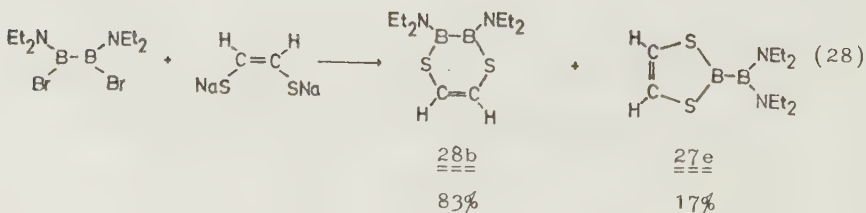
R = Me, Et

X = Cl, Br

Jedoch erhielten wir mit Bis(dimethylamino)dibordihalogeniden (Cl;Br) nur das isomere Bis(dimethylamino)-boryl-substituierte Dithiaborolen 27a gemäß (27). Mit Bis(diethylamino)dibordibromid 4 resultierte ein Isomerengemisch aus 83% 28b und 17% 27e (durch Integration der H(S)C-Protonen) gemäß (28), das sich destillativ nicht in die Komponenten auftrennen ließ.

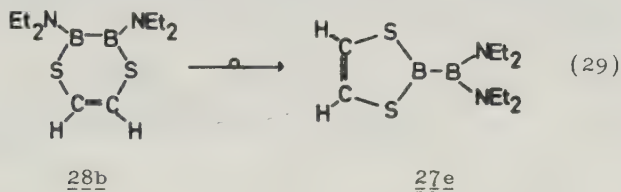


X = Cl, Br

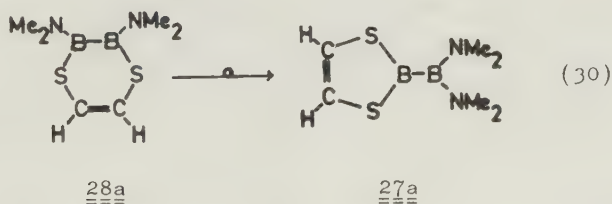


2.1.2.3 Umlagerung von 1,4-Dithia-2,3-diborinen zu boryl-substituierten Dithiaborolenen

Die Thermolyse des Gemisches von 28b und 27e liefert bei 80°C/3d 27e, sowie sehr geringe Mengen an Nebenprodukten*. 28b lagert also gemäß (29) zu 27e um, während 27e selbst unter den Reaktionsbedingungen unverändert bleibt.



Daraus folgt, daß 27a ebenfalls als Umlagerungsprodukt von 2,3-Bis(dimethylamino)-1,4-dithia-2,3-diborin 28a anzunehmen ist, wobei 28a bereits im Zuge des Reaktionsgeschehens quantitativ in das thermodynamisch begünstigte 27a übergeht**.



Unter identischen Reaktionsbedingungen findet die Umlagerung gemäß (29) bei der Synthese von 28b nur zum Teil statt. Dies

* ¹³C- und ¹H-spektroskopische Daten sprechen dafür, daß B₂(NEt₂)₄ 2 und B, B'-Bis(1,3,2-dithiaborolen-2-yl) 44 entstehen.

** In den Reaktionsmischungen bzw. bei der Aufarbeitung ergaben sich keine Hinweise auf B₂(NMe₂)₄ 2 oder B, B'-Bis(1,3,2-dithiaborolen-2-yl) 44.

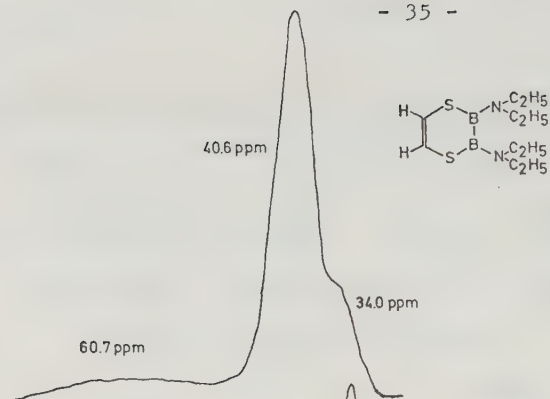


Abb.3 ^{11}B -NMR-Spektrum des Isomeren-gemisches 28b und 27e vor der Thermo-lyse.

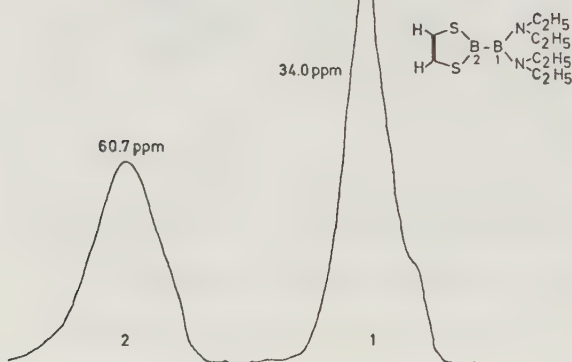


Abb.4 ^{11}B -NMR-Spektrum des Isomeren-gemisches nach drei-tägiger Thermolyse bei 80°C .

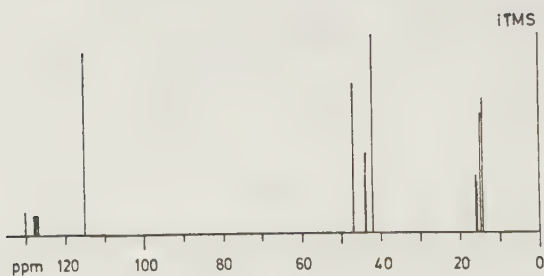


Abb.5 ^{13}C -NMR-Spektrum des Isomeren-gemisches 28b und 27e vor der Thermo-lyse.

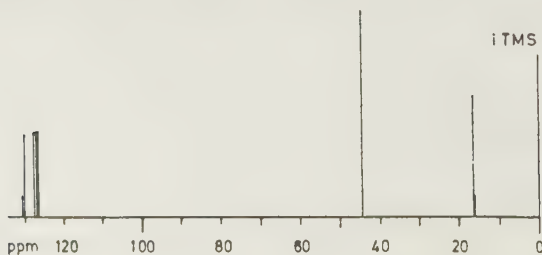
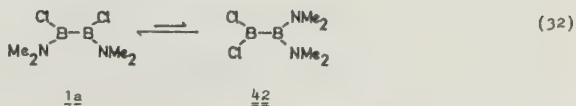
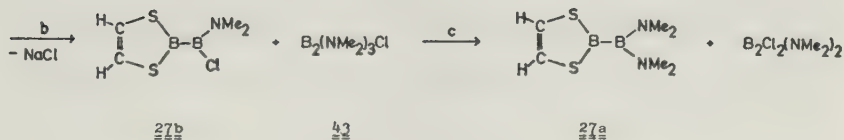
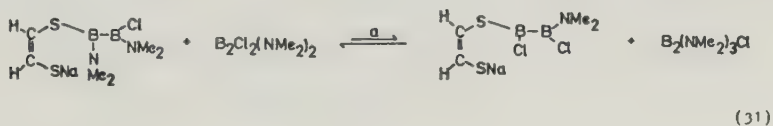


Abb.6 ^{13}C -NMR-Spektrum des Isomeren-gemisches nach drei-tägiger Thermolyse bei 80°C .

legt nahe, daß durch die sterisch anspruchsvollen Diethylamino-
gruppen eine höhere Aktivierungsenergie erforderlich ist.

Eine mechanistische Betrachtung der Umlagerung der Dithia-
diborine 28 in borylsubstituierte Dithiaborolene läßt mehrere
Möglichkeiten zu:

1. Man könnte annehmen, daß der Bildung von 27a Substituen-
tenaustauschreaktionen gemäß (31) oder (32) vorgelagert
sind.

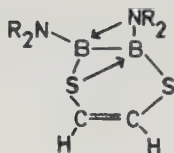


Gegen eine Reaktion nach (31) spricht aber, daß das Gleichgewicht des Teilschrittes a fast
ganz auf der linken Seite liegen sollte. Außerdem sollte 27b oder/und 43 NMR-spektrosko-
pisch nachweisbar oder isolierbar sein. Dies wurde aber nicht gefunden.

Für ein Gleichgewicht (32) liegen keine Hinweise vor, zumal 42 energetisch ungünstig und
analog zu B_2Cl_4 sehr instabil sein sollte⁶³⁾⁶⁴⁾.

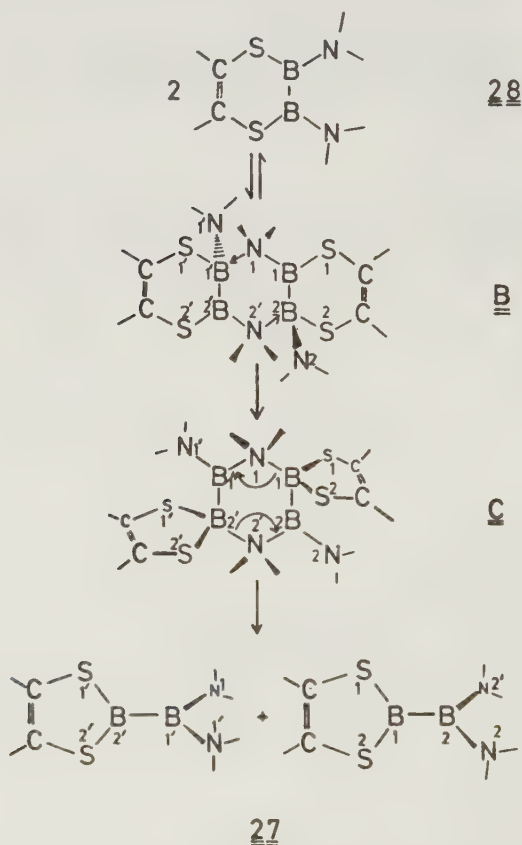
Eine ähnliche Überlegung könnte selbstverständlich für die Diethylamino-Ver-
bindungen zutreffen. Dies würde zwar das Entstehen von 27e im Verlauf der
Umsetzung (28), nicht jedoch die Thermolyse des isolierten Isomerengemisches
28b und 27e gemäß (29) erklären.

2. Eine synchrone intramolekulare Umlagerung¹⁰⁵⁾ würde eine
Zwischenstufe A fordern, die wir aus sterischen Gründen
(das starre S-C=C-S-Gerüst sollte eine B-S-Wechselwir-



kung nicht erlauben) für wenig wahrscheinlich erachten.

3. Wir halten einen bimolekularen Verlauf der Umlagerung für wahrscheinlich. Einen plausiblen Vorschlag zum Mechanismus zeigt Schema 2.



Schema 2 Vorstellung zur Umlagerung der Dithiadiborine zu borylsubstituierten Dithiaborolenen.

Durch Addition der exocyclischen Dialkylaminogruppen N_1 und N_2 , mit B_1 , und B_2 resultiert ein über einen B_4N_2 -Ring koordiniertes Dimeres 28, das in einem schnellen Gleichgewicht mit dem monomeren 28 steht. Die B-S-Bindungen an den tetrakoordinierten B-Atomen B_1 , und B_2 lösen sich und S_1 , und S_2 koordinieren an B_2 , bzw. B_1 (C). Die Anlagerung der Schwefelatome an B_1 und B_2 , schwächt die Bindungen B_1N_1 und B_2N_2 , worauf unter Lösung der B-N-Bindungen zwei Moleküle 27 resultieren.

Zusammengefaßt resultiert nach diesem Mechanismus eine intramolekulare Wanderung eines Schwefelatoms des Dithiadiborinringes, während ein intermolekularer Austausch einer Dialkylaminogruppe erfolgt.

Die treibende Kraft der Umlagerungen der Dithiadiborine in borylsubstituierte Dithiaborolene ist durch die günstigeren sterischen Bedingungen in den Verbindungen 27 gegeben. Optimale elektronische Wechselwirkungen würden für 28 ein planares Ringsystem fordern, in dessen Ebene, bedingt durch BN- π -Rückbindung, außerdem die exocyclischen Dialkylaminogruppen liegen müssen. Hierbei tritt neben einer Aufweitung des CSB-Winkels eine Überschneidung der Radien der Alkylgruppen der Dialkylaminosubstituenten ein (2.1.1.3.3.1). In einem fünfgliedrigen Heterocyclus 27 ist eine planare Anordnung des S-C=C-S-Fragments möglich. Zusätzlich können durch eine Verdrillung um die B-B-Bindung sterische Wechselwirkungen minimiert werden.

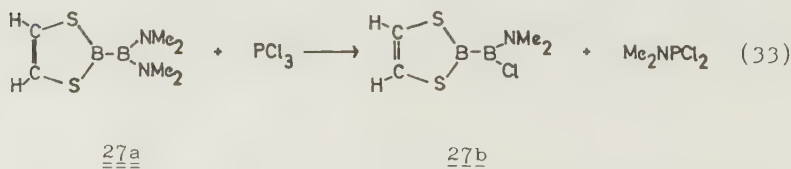
Diese Umlagerung ist ein weiteres Beispiel für die höhere Stabilität von Fünfringsystemen gegenüber sechsgliedrigen Ringen²⁵⁾.

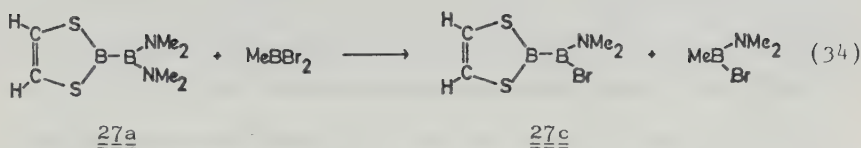
2.1.2.4 Substitutionsreaktionen am 2-Bis(dimethylamino)-boryl-1,3,2-dithia-borolen 27a

Durch Substitution der Dimethylaminogruppen von 27a durch andere Substituenten sollte geklärt werden, ob an der exocyclischen Bis(dimethylamino)boryl-Gruppe analoge Reaktionen möglich sind, wie sie für $B_2(NMe_2)_4$ 2 bekannt sind⁶⁴⁾ und damit, ob der Dithiaborolenring einen Einfluß auf die Reaktivität und die Eigenschaften (siehe 2.1.2.5) der exocyclischen Borylgruppe ausübt. Selbstverständlich gilt diese Überlegung auch in umgekehrter Richtung. Außerdem erschien nach Substitution von einer oder beider Dimethylaminogruppen eine Reversibilität der Umlagerung (27 $\rightleftharpoons$ 28) möglich.

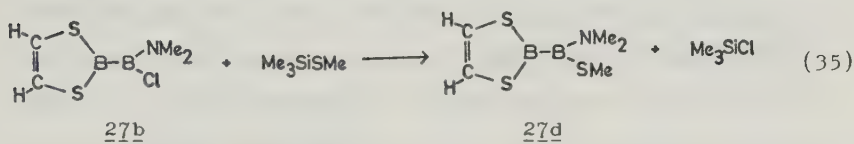
Typische nucleophile Substitutionsreaktionen (z.B. Methanolyse) wurden nicht durchgeführt, da ein Angriff am Ringboratom zu erwarten und ein Abbau des Ringes nicht beabsichtigt war.

Die elektrophile Halogenierung von $B_2(NMe_2)_4$ 2 mit Säurehalogeniden wie PX_3 oder BX_3 liefert in guten Ausbeuten mono- und dihalogenierte Dimethylaminodiborane⁶³⁾⁶⁴⁾. Die vollständige Substitution zum Tri- und Tetrahalogendiboran⁽⁴⁾ ist jedoch nicht möglich⁶³⁾. 27a reagiert wie 2 unter milden Bedingungen mit PCl_3 (33) und $MeBr_2$ (34) in guten Ausbeuten zu 27b und 27c :





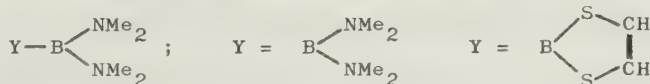
Durch Silthianspaltung läßt sich aus 27b nach (35) das Cl gegen die SMe-Gruppe austauschen.



Die spektroskopischen Daten belegen dabei eindeutig, daß die Verbindungen 27b, 27c und 27d als 2-borylsubstituierte Dithiaborolene vorliegen. Eine Umlagerung zu Dithiadiborinen findet also nicht statt.

Die zweite Dimethylaminogruppe in 27c läßt sich mit MeBBr_2 nicht mehr gegen Br ersetzen. Drastische Bedingungen, wie mehrtägiges Rückflußkochen, führen zur Zersetzung.

Bei elektrophilen Substitutionsreaktionen an der Bis(dimethyl-amino)boryl-Gruppe von A zeigt sich also im chemischen Verhalten kein Einfluß der Nachbargruppe Y.



A

2.1.2.5 Spektroskopische Untersuchungen

2.1.2.5.1 NMR-spektroskopische Ergebnisse

In der Tabelle 5 sind die ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Daten der neu synthetisierten Verbindungen aufgelistet. Sie enthält zudem Daten der $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{X}_2$ -Verbindungen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{SMe}, \text{NMe}_2$) zum Vergleich. Außerdem wurden im Laufe dieser Arbeit die ^{13}C -spektroskopischen Daten und die z.T. unbekannten ^{11}B -NMR-Werte von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{X}_2$ -Verbindungen bestimmt. Eine weitere Gruppe von Vergleichsverbindungen stellen 5- und 6-gliedrige Heterocyclen mit $-\text{S}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{S}-$ Strukturelement dar.

Die Konstitution der Verbindungen 27a-e legen die ^{11}B -NMR-Daten eindeutig fest: es liegen jeweils zwei ^{11}B -NMR-Signale im Verhältnis 1:1 vor. Je ein Signal liegt bei ≈ 60 ppm. Es entspricht einem Boratom mit BSS-Umgebung*, während die Lage des zweiten Signals charakteristisch für ein Boratom in einer $\text{B}(\text{NR}_2)\text{X}$ ($\text{X} = \text{NR}_2; \text{Cl}; \text{Br}; \text{SMe}$) Umgebung ist.

Die Verbindungen 27a-d sind somit Vertreter von B, B' -unsymmetrisch substituierten Diboran(4)-Verbindungen. Diese waren bisher nur in Form von $(\text{B}_2(\text{NMe}_2)_3\text{X})$ mit $\text{X} = \text{Me}^{69); \text{Cl}^{69)}, \text{OMe}^{69)}, \text{B}(\text{NMe}_2)_2^{70)}, \text{B}(\text{NMe}_2)\text{B}(\text{NMe}_2)_2^{70)}$ bekannt. Bei diesen Verbindungen sollte sich an Hand von Kernresonanzuntersuchungen eine Möglichkeit bieten, strukturelle und elektrophische Eigenschaften von Diboran(4)-Verbindungen zu erkennen.

* Unterstützt wird diese Zuordnung durch den ^{11}B -Wert von 22⁴⁶⁾, da die ^{11}B -chemischen Verschiebungen von Diboran(4)-Verbindungen mit einem bestimmten Strukturelement gut mit Monoalkylboranen, die die gleiche Umgebung besitzen, korrelieren⁴³⁾.

Exocyclisch an 5-Ringe gebundene Atome zeigen im Vergleich zu offenkettigen Verbindungen etwas bessere Abschirmung⁶⁵⁾⁶⁶⁾. Dies liegt an den durch den Ring veränderten geometrischen Verhältnissen. Diesen Effekt beobachtet man auch für die Verbindungspaare $\underline{\underline{2}}/\underline{\underline{27a}}$ ($\Delta^{11}\text{B}$ 2.9 ppm) und $\underline{\underline{3}}/\underline{\underline{27e}}$ ($\Delta^{11}\text{B}$ 2.3 ppm). Dieser Trend setzt sich in den Paaren $\underline{\underline{23}}/\underline{\underline{27d}}$ ($\Delta^{11}\text{B}$ 0.6 ppm) und $\underline{\underline{1b}}/\underline{\underline{27c}}$ ($\Delta^{11}\text{B}$ 0.5 ppm) in verringerter Form fort und kehrt sich für die Cl-Verbindungen $\underline{\underline{1a}}/\underline{\underline{27b}}$ ($\Delta^{11}\text{B}$ -1.2 ppm) um. Die ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten der NMe_2 -Gruppe der Verbindungen $\underline{\underline{27a}}$ - $\underline{\underline{27d}}$ tendieren nur geringfügig zu tieferem Feld im Vergleich zu den $\text{B}_2\text{X}_2(\text{NMe}_2)_2$ -Verbindungen, so daß für die vergleichbaren Verbindungspaare ähnliche B-N- π -Wechselwirkungen angenommen werden können. Verbunden ist der Abschirmungsverlust der exocyclischen Borylgruppe in der Reihe $\underline{\underline{27a}}$; $\underline{\underline{27e}} < \underline{\underline{27d}} < \underline{\underline{27c}} < \underline{\underline{27b}}$ mit einer Hochfeldverschiebung der Ringatome in der gleichen Richtung. Diese Abschirmungsverschiebung verstärkt sich in den Verbindungen $\underline{\underline{27}}$ von der relativ sperrigen NMe_2 -Gruppe ($\text{X} = \text{NMe}_2$; $\underline{\underline{27a}}$) zum kleinen Cl ($\text{X} = \text{Cl}$; $\underline{\underline{27b}}$). Kleine Substituenten X erleichtern aber die Einstellung eines planaren* $\text{S}_2\text{BB}(\text{X})\text{NC}_2$ -Fragments, wodurch Verschiebung von π -Elektronendichte über die B-B-Bindung möglich wäre, und dadurch eine bessere Abschirmung des Ringboratoms resultieren könnte. Eine erhöhte Ladungsdichte am Ringboratom sollte jedoch einen geringeren π -Elektronenzug auf die $-\text{S}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{S}-$ Gruppierung zur Folge haben, der sich in den ^{13}C - und ^1H -Spektren**

* Planarität wurde für $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ ¹⁷⁵⁾ und B_2F_4 ¹⁷⁴⁾ festgestellt.

** Die ^1H -chemische Verschiebung der HCS Protonen als periphere Atome sollte auf Grund von Konzentrationseffekten stark streuen und ist daher weniger signifikant.

Tab. 5 NMR-spektroskopische Daten

$\delta^1\text{H}$ SCH	$\overline{27a}$ 7.41(1)	$\overline{2}$ 2.65 ^d	$\overline{27b}$ 7.37(1)	$\overline{1a}$ 2.70(1) 2.68(1)	$\overline{27c}$ 7.45(2)	$\overline{1b}$ 3.00(1) 2.92(1)	$\overline{27d}$ 7.42(2)	$\overline{23}$ 2.85(1) 2.75(1)
NCH ₃	2.66(6)		3.02(3)		3.12(3) 3.05(3)		2.87(3) 2.80(3)	
$\delta^{13}\text{C}$							1.91(3)	2.03(1)
SCH	130.0 J _{CH} 181.6 J _{CCH} 8.8	2.65 ^d	130.6 J _{CH} 183.1 J _{CCH} 7.4	2.70(1) 2.68(1)	130.0 J _{CH} 182.3 J _{CCH} 8.0	3.00(1) 2.92(1)	130.0 J _{CH} 182.0 J _{CCH} 8.7	
NCH ₃	42.2 J _{CH} 133.8 J _{CNCH} 4.7	41.25 ^f	42.8 39.2 J _{CH} 136.9	42.1 37.8	43.1 41.4 J _{CH} 137.3 J _{CNCH} 4.0	42.5 40.1 J _{CH} 136.0 J _{CNCH} 4.0	45.3 40.2 J _{CH} 135.5 J _{CNCH} 4.6	44.0 39.2 J _{CH} 134.8 J _{CNCH} 4.4
SCH ₃	60.1(1) 33.7(1)	36.6 ^d	56.7(1) 38.7(1)	37.5	57.5(1) 37.5(1)	38.0	13.0 J _{CH} 139.6	11.5 J _{CH} 139.2
$\delta^{11}\text{B}$							58.3(1) 47.1(1)	47.7

$\delta^1\text{H}$	6.92	7.17	24.68	28b	21.57	27a
SCH			8.63 ^e	6.03	6.43 ^e	7.28
NCH_2				3.37(Q) ^a 3.32(Q) ^a	2.93(Q) ^a	2.97(Q) ^b
CH_2CH_3	1.17 ^c			1.12(T) ^a 1.09(T) ^a	1.01(T) ^a	0.99(T) ^b
$\delta^{13}\text{C}$				115.5 J _{CH} 174.2 J _{CCH} 4.4	120.6 ^e J _{CH} 179.2 J _{CCH} 8.1	129.7 J _{CH} 182.1 J _{CCH} 8.9
SCH	127.6 J _{CH} 177.0	129.1 J _{CH} 189.2 J _{CCH} 3.7	141.1 ^e J _{CH} 199.4 J _{CCH} 6.8	47.1 42.3 J _{CH} 32.5	44.4 J _{CH} 33.0	44.2 J _{CH} 30.6
NCH_2						
CH_2CH_3				14.9 15.3 J _{CH} 122.8	16.3 J _{CH} 125.0	15.8 J _{CH} 125.0
$\delta^{11}\text{B}$	61.5			41.1		36.2
a $J_{\text{HCH}}^{6.5}$	b J_{HCH}^7	c ^1H der BCH_3 -Gruppe	d CH_2Cl_2	e CCl_4	f Toluol-d8	g D_2O

Lösungsmittel, falls nicht anders angegeben, CDCl_3 ; Chemische Verschiebung in ppm; Kopplungskonstanten in Hz (± 0.5 Hz).

durch eine Hochfeldverschiebung zeigen könnte*. Die Verbindungen 27a - 27d zeigen aber praktisch konstante ^{13}C - und ^1H -chemische Verschiebungen; dies heißt aber, daß die elektronischen Veränderungen sich kaum auf das Dithiaborolen-System auswirken.

Weitere Untersuchungen an B,B'-unsymmetrisch substituierten Diboran(4)-Verbindungen (siehe 3.6.1) zeigen, daß sterische sowie Nachbargruppeneffekte die Abschirmung am Bor beeinflussen. Ein völlig konsistentes Bild läßt sich derzeit noch nicht geben. Wichtig wäre in diesem Zusammenhang, einige Strukturdaten zu kennen.

Der sechsgliedrige Heterocyclus 28b ist durch ein ^{11}B -NMR-Signal bei 41.1 ppm gekennzeichnet. Es ist charakteristisch für ein B-Atom in einem NBS-Strukturelement. Beispielsweise liegt $\delta^{11}\text{B}$ von 24 bei 43.3 ppm³⁴).

Der Einfluß der Doppelbindung in 28b auf die Abschirmung ist mit 2.2 ppm gegenüber 24 relativ gering, da die Elektronendichte an den Boratomen vor allem durch B-N- π -Rückbindung gegeben ist. Die im Vergleich zu Dithiaborolenen bei hohem Feld liegenden ^1H - und ^{13}C -Werte der S(H)C=C(H)S-Gruppe sind darauf zurückzuführen, daß 1.) die Boratome durch die direkt gebundenen Aminogruppen relativ gut abgesättigt sind, und 2.) Delokalisierung der π -Elektronen durch die geometrischen Verhältnisse erschwert ist. Eine planare Gerüststruktur ist für 28b wegen der sterischen Hinderung durch die Diethylaminogruppen nicht zu erwarten.

* Die chemischen Verschiebungen der (S-C(H)=)-Gruppe von borsubstituierten Dithiaborolenen sind eindeutig von der Elektronendichte am Bor abhängig⁶⁰).

Soweit es das relativ starre S-C=C-S Fragment zuläßt, wird eine getwistete Struktur oder Boot-Konformation resultieren. Aus diesen Gründen ergibt sich eine im Vergleich zu den Verbindungen 27a-e relativ lokalisierte C=C-Doppelbindung. Eine Boot-Konformation mit lokalisierten Doppelbindungen liegt auch im Dithiacyclohexadien 31 vor¹⁰³⁾, dessen ¹H- und ¹³C-Werte, wie bei 28b, ebenfalls bei relativ hohem Feld liegen. Die entsprechende Resonanz des Fünfrings 33 findet man hingegen bei tieferem Feld.

2.1.2.5.2 Massenspektroskopische Untersuchungen

Die Abbildungen 7 - 10 zeigen die 70 eV-Spektren der Verbindungen 27a, 27b, 27c und 27d. In Schema 3 sind die für diese Moleküle charakteristischen Fragmentierungen zusammengestellt. Diese sind selbstverständlich von der Gruppe X abhängig. Dabei spielt die Stärke der B-X-Bindung und die Stabilität des die Gruppe X enthaltenden Fragments eine entscheidende Rolle.

Für 27a ist der Abbau zum $\text{Me}_2\text{N}^+ - \text{B} - \text{NMe}_2$ (m/e 99) nach f charakteristisch. Ebenfalls erfolgt leicht Eliminierung von Acetylen nach b.

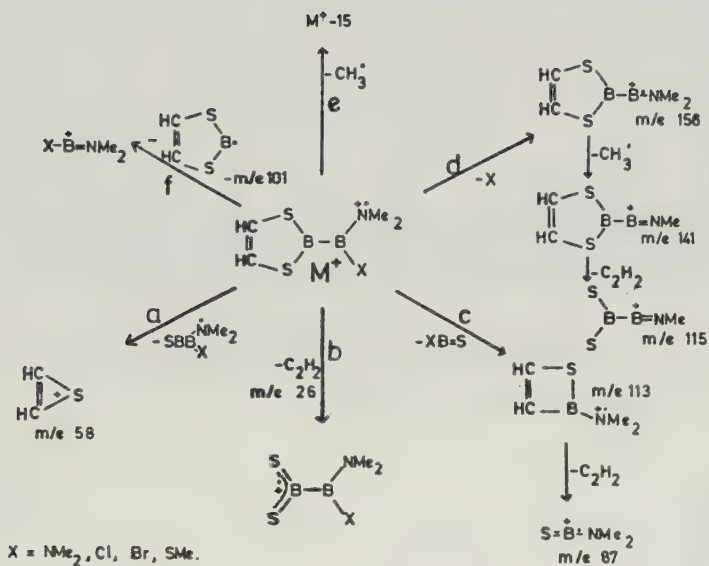
Der Verlust eines Methylradikals (m/e 15) nach e tritt nur bei 27d stark auf. Für 27a, 27b und 27c liegen die Intensitäten für $(\text{M} - 15)^+$ unter 5%. Daraus läßt sich schließen, wie auf Grund der schwachen C-S-Bindung auch zu erwarten ist, daß dieses Radikal aus der Methylthiogruppe abgespalten wird. Ebenfalls wird in 27d, wie auch in 27c, leicht die Gruppe X zu der Masse 156 nach Weg d abgespalten. Dieser

Abbau besitzt auf Grund der starken B-N-Bindung (m/e 156 besitzt eine Intensität von 11%) bei 27a nur untergeordnete Bedeutung.

Die Halogenverbindungen 27b und 27c fragmentieren unter Verlust von $\text{XB}=\text{S}$ zur Masse 113 und weiter unter Acetyleneliminierung zu $[\text{S}=\text{B}-\text{NMe}_2]^+$ nach c. Diese Fragmentierung findet sich bei 27d (m/e 113 = 7%) und 27a (m/e 113 = 5%) in geringem Umfang.

Neben Weg c folgt der Abbau bei 27b unter Verlust von Acetylen (b) und Spaltung zu $(\text{ClBNMe}_2)^+$ (m/e 90 = 44% für ^{11}B und ^{35}Cl). Die Bildung eines $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}$ -Fragments (m/e 58) ist ebenso wie die Abbauege b und c für Dithiaborolene charakteristisch⁶⁰⁾, und erfolgt auch für die Verbindungen 27.

Die Zuordnung im Massenspektrum des Gemisches von 27e mit 28b gestaltet sich schwierig, da im hohen Maße Überlagerungen durch Abspaltung von H^+ , CH_3^+ und C_2H_5^+ erfolgt. Eine gesicherte Zuordnung ist nur in Einzelfällen möglich, so daß auf eine eingehende Diskussion verzichtet wird. Deutlich ist aber $(\text{Et}_2\text{N}-\text{B}-\text{NEt}_2)^+$ (m/e 155, Basispeak bei 70 eV) sowie $\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_2$ zu beobachten.



Schema 3 Einige charakteristische Abbauwege der Verbindungen 27a - 27d bei 70 eV Ionisierungsenergie.

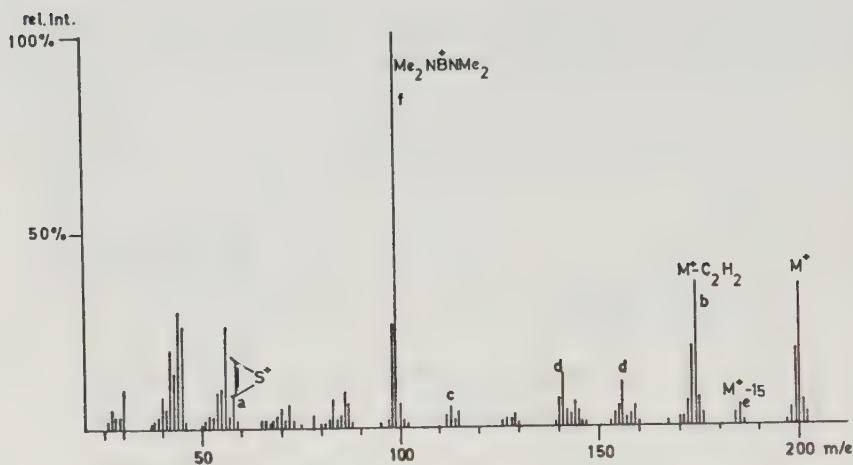


Abb.7 70 eV-Massenspektrum von 2-Bis(dimethylamino)boryl-1,3-dithia-2-borolen, 27a.

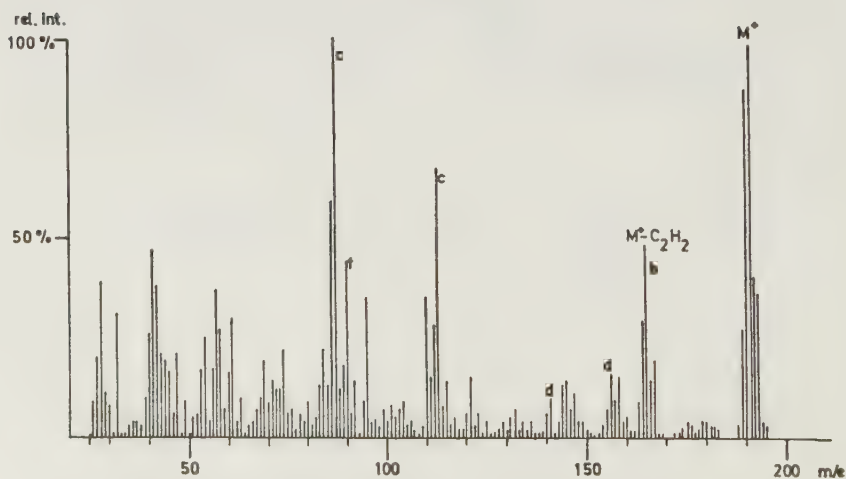


Abb.8 70 eV-Massenspektrum von 2-(Chlor-dimethylamino)boryl-1,3-dithia-2-borolen, 27b.

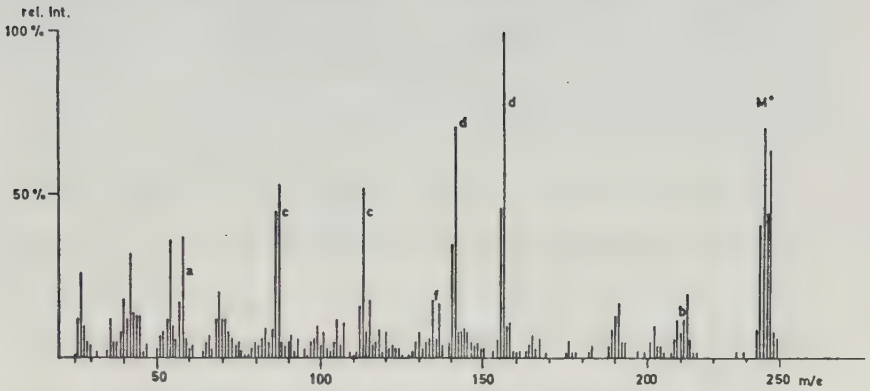


Abb.9 70 eV-Massenspektrum von 2-(Brom-dimethylamino-boryl)-1,3-dithia-2-borolen, 27c.

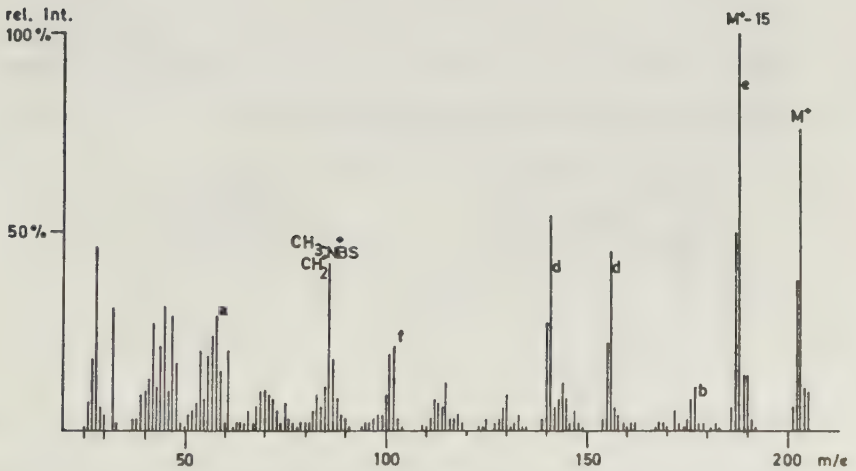
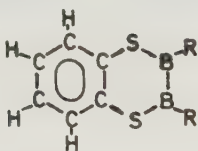


Abb.10 70 eV-Massenspektrum von 2-(Dimethylamino-methylthio-boryl)-1,3-dithia-2-borolen, 27d.

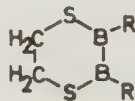
2.1.2.6 Darstellung von 1,4-Dithia-2,3-diborinanen
und 5,6-Benzo-1,4-dithia-2,3-diborinanen

2.1.2.6.1 Das Isomerieproblem

Die Umlagerung von 1,4-Dithia-2,3-diborinen zu borylsubstituierten Dithiaborolenen veranlaßte uns, auch die 5,6-benzosubstituierten Dithiadiborolane 38 sowie die Dithiadiborolane 39 zu untersuchen. Vor allem sollte geklärt werden, ob diese ebenfalls umlagern.



38

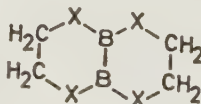


39

Hier wirft sich zugleich erneut die Strukturfrage der von Shore synthetisierten Heterocyclen³⁴⁾ $B_2(X_2C_2H_4)_2$ auf, die in der Form 37 oder 36 vorliegen können.



37

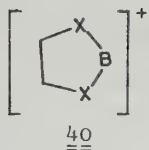


36

X= NMe; S; O

Massenspektroskopisch besitzt das Bruchstück $\frac{m}{e}$ nur geringe Intensität⁵⁶⁾. Daraus wurde geschlossen, daß das Isomere 36 vorliegt, denn von 37 wurde leichte Spaltung der B-B-Bindung erwartet.

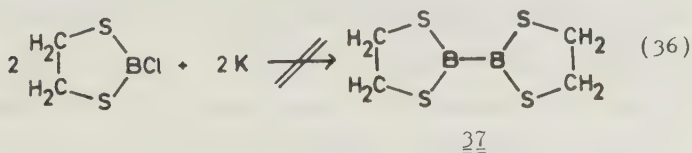
Jedoch zeigen massenspektroskopische Untersuchungen⁷²⁾, daß cyclische Boreniumionen 40 nur schwer gebildet werden, so



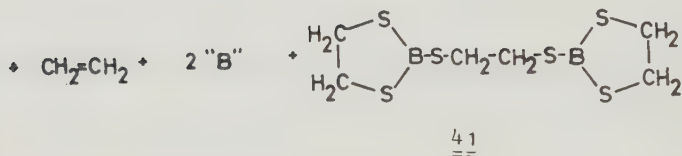
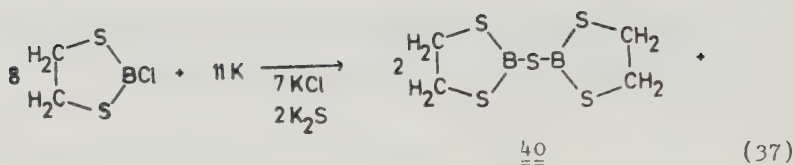
daß die Strukturfrage 36 oder 37 noch immer nicht als geklärt betrachtet werden kann. Nur für den Heterocyclus mit X= NMe ist die Struktur 37⁴⁹⁾ durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

2.1.2.6.2 Reduktion von 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan

Versuche durch Reduktion von Monohalogenverbindungen zu Diborverbindungen zu gelangen, verlaufen dann befriedigend, wenn eine Aminogruppe an das Bor gebunden ist⁷³⁾³⁶⁾³³⁾. Tetraalkoxydiborane sind ebenfalls aus Dialkoxyhalogenboranen⁷⁴⁾⁷⁵⁾ zu gewinnen, doch nur in mäßiger Ausbeute. Über die Reduktion von (RS)₂BHal-Verbindungen liegen kaum Berichte vor. Shore erwähnt, daß Reduktionen von 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan mit Metallen (Na; Na-Hg; Li; Mg)³⁴⁾ nicht zum Bicyclus führen. Wir reduzierten 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan mit Na/K-Legierung, erhielten aber 37 nicht nach (36). Vielmehr beobachteten wir die Reaktion (37).^{*}



* Im ¹¹B-Spektrum der Reaktionslösung kann mit einem Anteil von 4,5% bei 71.2 ppm ein sehr breites ¹¹B-Signal beobachtet werden. Die dazugehörige Verbindung konnte aber nicht isoliert und charakterisiert werden.



Die beiden von der Stöchiometrie geforderten Nebenprodukte Ethylen und Bor konnten nicht aufgefunden werden. Für das Ethylen muß ein unbemerktes Entweichen während der Reaktion angenommen werden. Das Bor sollte mit den Salzen abgefrittet worden sein. Der Niederschlag wurde nicht näher untersucht.

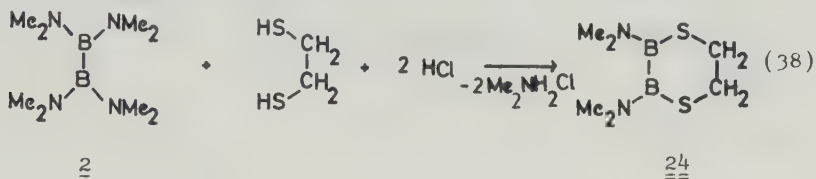
Die Verbindung 41 wurde durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit Literaturwerten⁷¹⁾ identifiziert. 40 war bisher nicht beschrieben, so daß die Charakterisierung durch NMR-Spektroskopie, Massenspektroskopie und Elementaranalyse erfolgte.

Die Reaktion nach (37) zeigt, daß durch die radikalischen Bedingungen eine Spaltung von B-S- und S-C-Bindungen erfolgt.

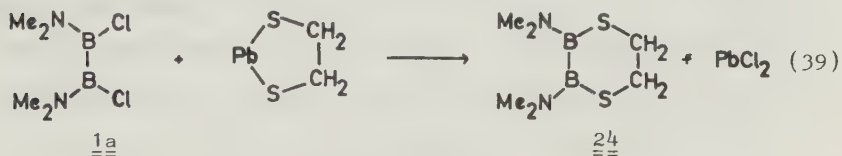
Zur Darstellung von Tetrathiodiboran(4)-Verbindungen ist also die Reduktion von Dithiohalogenboranen ungeeignet. Diboran(4)-Schwefel-Verbindungen sind also aus Molekülen mit vorgebildeter B-B-Bindung wie B_2Cl_4 oder $\text{B}_2(\text{NR}_2)_4$ ⁵⁶⁾³⁴⁾ darzustellen.

2.1.2.6.3 2,3-Bis(dimethylamino)-1,4-dithia-2,3-dithia-borinan

Die Titelverbindung wurde von Shore³⁴⁾ zuerst aus $B_2(NMe_2)_4$, HCl und Ethylendithiol nach Gleichung (38) synthetisiert.

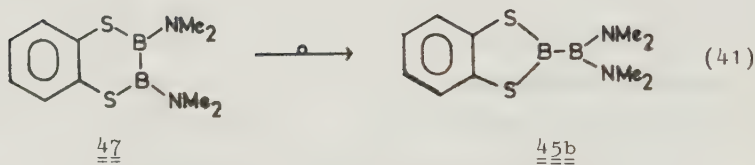
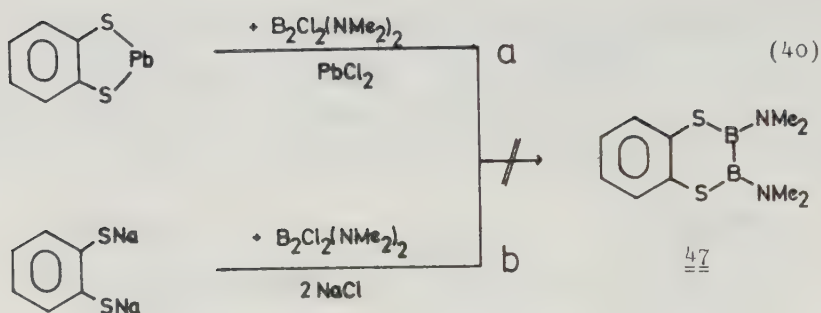


Zur Einführung von B-S-Bindungen hat sich die von Cragg entwickelte Bleisalzsmethode³⁵⁾ bewährt, die auch zur Synthese von Dithiaborolanen aus Bordihalogeniden und 1,3-Dithia-2-plumbacyclopentan dient⁴⁶⁾ und auf die Darstellung von 24 gemäß (39) übertragen werden kann.

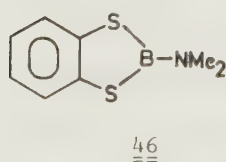


2.1.2.6.4 Darstellung von Benzodithiadiborinanen

Da sich die Umsetzung von Metall-Schwefel-Verbindungen mit Bis(dialkylamino)dibordihalogeniden bewährt hatte (2.1.2.6.3 und 2.1.2.2), wurde versucht, Benzodithiadiborinane 47 gemäß (40) zu erhalten. Eine Umlagerung von 47 zu Benzodithiaborolane 45b nach (41) war dabei nicht auszuschließen.



47 konnte bei der Reaktion nach (40) nicht beobachtet werden, während 45b eindeutig nachgewiesen und weitgehend angereichert werden konnte. Die Reaktionen (40a) und (40b) (Versuche 22, 23) sind nämlich von Nebenreaktionen begleitet, die die Isolierung von 45b erschweren, denn sowohl nach (40a)

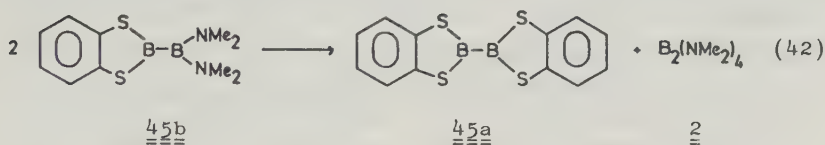


als auch nach (40b) erfolgt Spaltung der B-B-Bindung (20-50% gemäß ¹H-NMR-Spektrum) zu 2-Dimethylamino-4,5-benzothia-1,3,2-dithiaborolan, 46. Dieser "Bruch" der B-B-Bindung konnte weder bei der

Darstellung von 24 (39) noch bei den Umsetzungen von Bis-(dialkylamino)dibordihalogeniden mit Dinatriummethylenedithioat gemäß (26) beobachtet werden. Die vollständige Trennung von 46 und 45b gelang wegen geringer Differenz der Sublimationstemperaturen und ähnlicher Lösungseigenschaften nicht.

Bei Reaktion (40b) kann neben 45b und 46, die spektroskopisch nachgewiesen wurden, der Heterocyclus 45a und Tris(dimethylamino)ethoxydiboran(4) 1c* isoliert werden.

Wir nehmen daher eine Disproportionierung bei 45b gemäß (42) an; Hinweise auf eine analoge Reaktion wurden bereits bei der Thermolyse von 28b gefunden (siehe Fußnote S.34).

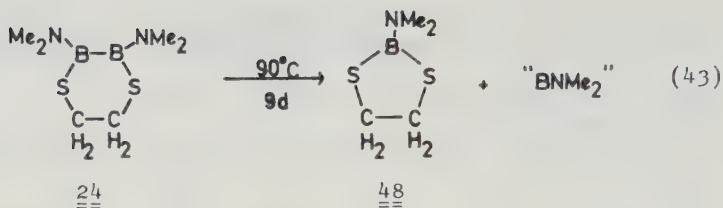


2.1.2.7 Thermische Stabilität von 1,4-Dithia-2,3-diborinanen und 5,6-Benzo-1,4-dithia-2,3-diborinanen

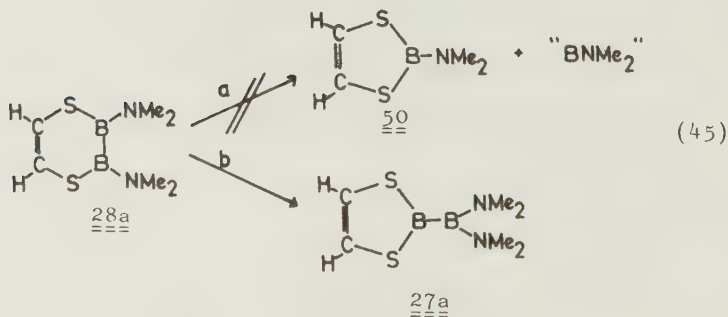
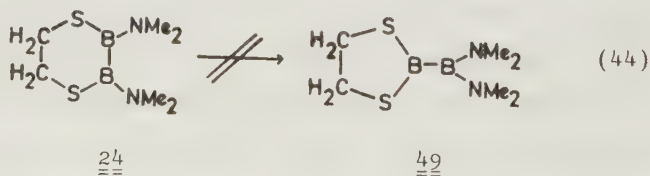
Die Umlagerung der Dithiadiborine 28 in borylsubstituierte Dithiaborolene 27 veranlaßte uns, die mögliche Isomerisierung des 2,3-Bis(dimethylamino)-1,4-dithia-2,3-diborinan 24 beim Erhitzen zu untersuchen. Shore³⁴⁾ erwähnt, daß bei 80°C langsame Zersetzung von 24 einsetzt, doch wird nicht über erhaltene Produkte berichtet.

Die Thermolyse von 24 folgt nach unseren Untersuchungen Gleichung (43), wobei nach 9d bei 90°C 50% von 24 zersetzt war. 48 wurde durch Vergleich der ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Spektren mit einer authentischen Probe von 48 gesichert.

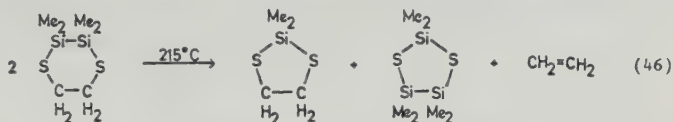
* Die Bildung von 1c kann durch Ethanololyse (Ethanol dient als Lösungsmittel bei der Darstellung des Dinatriumsalzes des 1,2-Benzodithiols) von B₂(NMe₂)₄ erklärt werden.



Demnach verläuft die Zersetzung von $\underline{\underline{24}}$ unter Disproportionierung und zeigt somit ein anderes Verhaltensmuster als die ungesättigte Verbindung $\underline{\underline{28}}$. Hinweise aus den NMR-Spektren für eine Umlagerung von $\underline{\underline{24}}$ zu einem borylsubstituierten Dithiaborolan gemäß (44) erhielten wir nicht. Umgekehrt tritt keine Redoxdisproportionierung von 2,3-Bis(dialkylamino)-1,4-dithia-2,3-diborinen zu 2-Dialkylamino-1,3,2-dithiaborolenen gemäß (45a) auf.



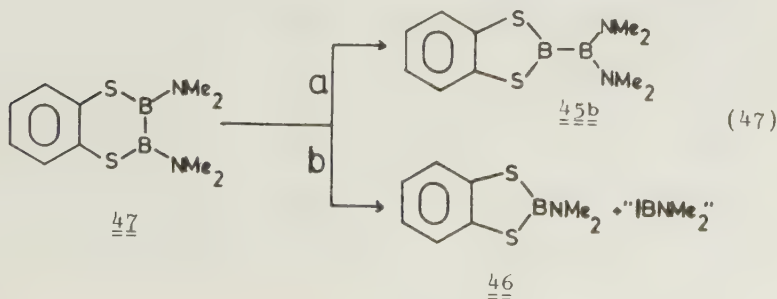
24 unterscheidet sich aber auch bei seiner Zersetzung von der Thermolyse des 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-disila-3,6-dithiacyclohexans, die nach Untersuchungen von W. Weber et al.⁷⁸⁾ nach (46) verläuft.



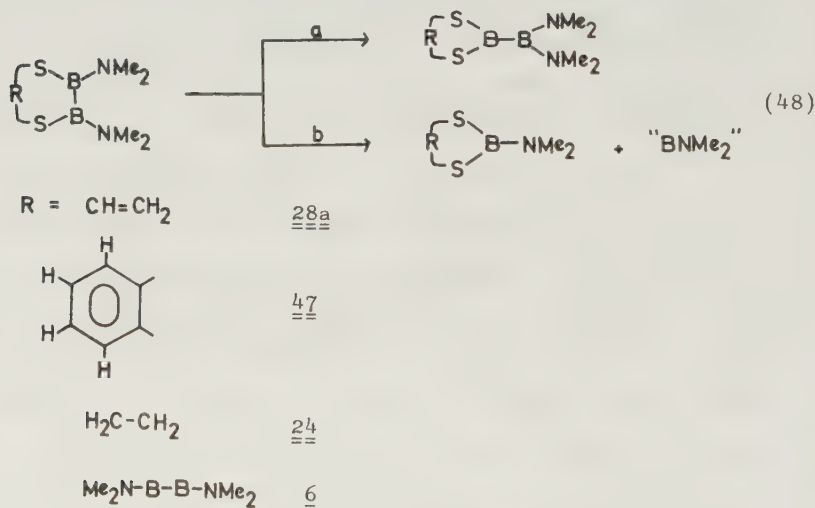
Hier wird das Silizium oxidiert und Kohlenstoff reduziert. Die Autoren schlagen Dimethylsilathion Me_2SiS als Zwischenprodukt vor, während sie die intermediäre Bildung von Me_2Si für unwahrscheinlich halten. Entstandenes Me_2SiS greift dann den Ausgangsring unter Ringverengung zu den beiden Fünfringen an.

Im Gegensatz dazu ist bei der Thermolyse von 24 das Auftreten eines " $\text{Me}_2\text{NB}=\text{S}$ " als Intermediat nicht wahrscheinlich, da NMR-spektroskopisch (^1H , ^{13}C und ^{11}B) weder Ethen, noch Dimeres oder Trimeres " $\text{Me}_2\text{NB}=\text{S}$ " oder Tris(dimethylamino)-1,3-dithia-2,4,5-triborolan nachgewiesen werden kann.

Ein im Vergleich zur Zersetzung von 24 und 28a interessantes Verhalten zeigt das Benzodithiadiborinan 47. Es entsteht wahrscheinlich intermediär bei den Umsetzungen von Benzodithiolat mit $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ 1a. Jedoch sind Umsetzungsbedingungen erforderlich, die zur Zersetzung von 47 führen. Dabei beobachtet man, daß Isomerisierung und Disproportionierung miteinander konkurrieren, wie Gleichung (47) zeigt. Demzufolge nimmt 47 in seinem Verhalten eine Mittelstellung zwischen den Dithiadiborinen und den Dithiadiborinanen ein.



Aus den Ergebnissen folgt, daß die Sechsringe 28a, 47, 24 und 6 die kinetisch kontrollierten Produkte darstellen. Sie können für 28a und 47 nicht nachgewiesen werden, da sie sich unter den Reaktionsbedingungen zersetzen. Daß 28a aber das primäre Reaktionsprodukt ist, läßt sich dadurch wahrscheinlich machen, daß mit dem Diethylamino-Derivat 28b der sechsgliedrige Heterocyclus nachgewiesen werden kann, d.h. daß durch sterische Hinderung die Umlagerung erschwert wird.



Substanz	T [°C]	t	Lösungsmittel	Bemerkungen
<u>28a</u>	100	5h	Toluol	Vollständige Reaktion nach (48a)
<u>47</u>	110	3d	Toluol	Zu 43% Reaktion nach (48a), 57% nach (48b)
<u>24</u>	90	9d	C ₆ D ₆	50% von <u>24</u> nach Reaktion (48b) ab reagiert
<u>6</u>	120	9d	Toluol	Vollständige Reaktion nach (48b)

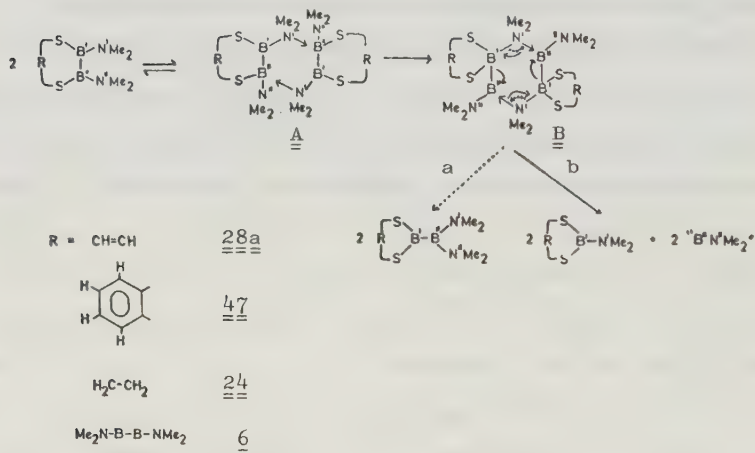
Tab. 6: Thermolysebedingungen

28a, 28b und z.T. 47 lagern nach (48a) unter Erhalt der B-B-Bindung um, während 24, 6 und auch 47 unter Redoxdisproportionierung der B-B-Bindung nach (48b) reagieren. Beiden Zersetzungen gemeinsam ist die Fünfringbildung.

Borhaltige Fünfringsysteme besitzen nach bisherigen Untersuchungen meist eine höhere Stabilität und Bildungstendenz als sechsgliedrige Heterocyclen²⁵⁾⁷⁹⁾⁸⁰⁾. Dies wird auf günstigere geometrische Verhältnisse insbesondere in den BS-Heterocyclen zurückgeführt, da Fünfringe des Typs B_2X_3 planar sind mit optimalen π -Wechselwirkungen. 28a, 28b, 47 und 24 dürften eine gewinkelte Ringkonformation besitzen, die für 6 röntgenstrukturanalytisch (2.1.1.3.3.2) gesichert wurde. In ihr ist die Ringstabilisierung durch π -Wechselwirkung wenig ausgeprägt. Hinzu kommt, daß wegen der unterschiedlichen Länge der C=C- und der B-B-Bindung (130 gegen 180 pm) sowie dem starren SCCS-Fragment durch sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff in 47 und 28 Ringspannungen zu erwarten sind. Durch Umlagerung nach (48a) entsteht ein stabileres System. In 24 und 6 sind hingegen keine Ringspannungen zu erwarten, da sich die C-C-Bindungslänge dem B-B-Abstand nähert. Außerdem ist eine gestaffelte Konformation in 24 und 6 möglich. In einem BS_2C_2 -Fünfring dürften aber die sterischen Wechselwirkungen ebenfalls minimiert sein. Unter elektronischen Gesichtspunkten sind borylsubstituierte Heterocyclen ungünstig, da die beiden B-Atome unterschiedlich stark abgesättigt sind.

47 reagiert nach (48a) und (48b). Dies könnte ein Hinweis sein, daß beide Reaktionen über ein gemeinsames Zwischen-

produkt verlaufen. Schema 4 zeigt diese Vorstellung.
 Schema 4 Vorschlag zur Umlagerung der Heterocyclen 28a,
47, 24 und 6



Nach dieser Vorstellung ist der Isomerisierung bzw Disproportionierung eine "Adduktbildung" zwischen zwei Heterocyclen über einen spannungsarmen Sechsring zu A vorgelagert. Die Koordinierung von N' an B' schwächt die B'S-Bindung und durch intramolekulare Wanderung des Schwefels erfolgt Bildung von B. In Abhängigkeit von der elektronischen Ab-sättigung des B'Atoms durch das RS₂-Fragment erfolgt für die elektronenarmen Heterocyclen 24 und 6 eine Verstärkung der B'N'Bindung und daraus resultiert eine cyclische Elektronenverschiebung unter Spaltung der B-B-Bindung. Ist B' durch den Heterocyclus elektronisch relativ gut abgesättigt*,

* Die PE-spektroskopischen Untersuchungen⁶⁰⁾ (2.1.2.5) zeigen, daß Dithiaborolene ein delocalisiertes 6π-Elektronensystem besitzen. Die ¹¹B-NMR-Werte der Benzo-dithiaborolane belegen, daß der Aromat die Elektronendelokalisierung im Heterocyclus behindert (2.1.2.8).

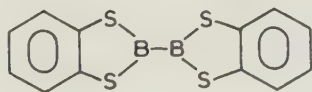
so erfolgt Spaltung der B'N'-Bindung und Umlagerung zu den borylsubstituierten Heterocyclen gemäß a.

In 47 spielen elektronische und sterische Verhältnisse eine gleichgewichtige Rolle. Daher werden hier beide "Zerfallsreaktionen" beobachtet.

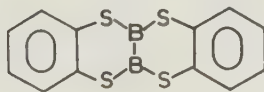
Das nach Reaktion (48b) zu erwartende Boren NMe_2B konnte NMR-spektroskopisch weder als solches noch in Form seiner Folgeprodukte entdeckt werden. Durch Abfangreagentien, wie Alkene oder Alkine, sollte der Nachweis aber möglich sein. Dieser ist für weitere Untersuchungen vorgesehen.

2.1.2.8 Spektroskopische Untersuchungen

Die Struktur von 45b ist durch zwei ^{11}B -NMR-Signale bei 33.4 ppm für die exocyclische Bis(dimethylamino)boryl-Gruppe und bei 63.6 ppm für das Ringboratom gesichert. Die Resonanz dieses Boratoms liegt 3.5 ppm zu tieferem Feld verglichen mit dem Ringboratom in 27a. Der Aromat behindert also die Delokalisierung der π -Elektronen im Fünfring von 45b, da eine starke Störung des Benzolsystems energetisch ungünstig wäre. Für 45a sind in Analogie zu 37 zwei Isomere (A,B) möglich.

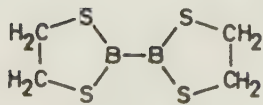


A

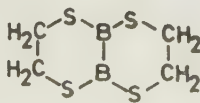


B

45a



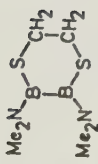
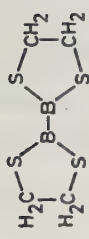
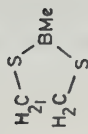
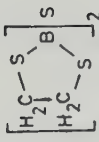
A



B

37

Fortsetzung Tab.7 :

				
$\delta^1\text{H}$	$\begin{matrix} 24 \\ \equiv \\ 2.92(1) \\ 2.80(1) \\ 2.72(3)^a \\ 2.63(3)^a \end{matrix}$	$\begin{matrix} 48^{58} \\ \equiv \\ 2.62(3) \end{matrix}$	$\begin{matrix} 37^{34} \\ \equiv \\ 0.89^f \end{matrix}$	$\begin{matrix} 40 \\ \equiv \\ 3.43 \end{matrix}$
	$\begin{matrix} \text{SCH}_2 \\ 2.85(\text{M})^a \\ 2.75(2)^a \end{matrix}$	$\begin{matrix} 42.3 \\ 2.85(2) \end{matrix}$	$\begin{matrix} 3.19 \end{matrix}$	
$\delta^{13}\text{C}$	$\begin{matrix} 44.2 \\ 39.4 \\ \text{JCH}^{135.0} \\ \text{JCH}^{4.3} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 36.9 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 68.3 \\ 68.4 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 39.2 \\ \text{JCH}^{144.0} \\ \text{JCH}^{3.7} \end{matrix}$
	$\begin{matrix} \text{SCH}_2 \\ 32.1 \\ \text{JCH}^{140.5} \\ \text{CCH}^{3.0} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 45.9 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{Cl}_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 63.8 \\ \text{CDCl}_3 \end{matrix}$
$\delta^{11}\text{B}$	$\begin{matrix} 43.3 \\ \text{CDCl}_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{D}_6 \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{CH}_2\text{Cl}_2 \end{matrix}$	
Legm				

a in C_6H_6 ; b in CDCl_3 ; c Zuordnung des CS-Kohlenstoffs nicht sicher ; d AA'BB'-System, $\Delta\nu_{AB}$ 35 Hz ; e AA'BB'-System, $\Delta\nu_{AB}$ 23 Hz ; f BCl_3 -Gruppe ; Keine $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wegen geringer Löslichkeit der Substanz ; h SCH_2 -Gruppe..

Für die Vorschläge A mit Fünfringstruktur sprechen folgende Gründe:

- a) Die hohe Bildungstendenz von 5-Ringsystemen wird durch die Umlagerung der sechsgliedrigen Heterocyclen (siehe dazu die Kap. 2.1.2.3/2.1.2.7 und 2.2.4.1.3) belegt. Sie ist zudem für Borheterocyclen an anderen Beispielen aufgezeigt²⁵⁾⁷⁹⁾⁸⁰⁾. Zusätzlich ist für das B,B'-Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl) die Form A durch Röntgenstruktur gesichert.
- b) Die ¹¹B-chemische Verschiebung von 37 unterstützt ebenfalls den Strukturvorschlag A⁴³⁾. Die Hochfeldlage der ¹¹B-Resonanz von 45a ist wahrscheinlich auf Lösungsmittelleffekte (THF) zurückzuführen.
- Das ¹H-Signal von 37, das bei tieferem Feld liegt als das von 2-Methyl-1,3,2-dithia-borolan 50, weist ebenfalls auf Struktur A hin, da für sechsgliedrige Schwefelverbindungen Signallagen bei höherem Feld zu erwarten sind¹¹⁴⁾.

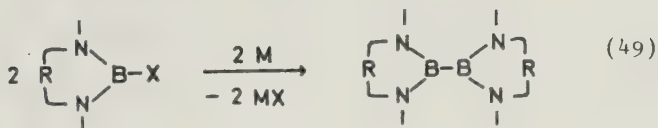
Für die Protonen des aromatischen Rings in 45b und 46 resultiert jeweils ein AA'BB'-System. In 46 liegt das Multiplett bei höherem Feld. Da die Me₂N-Gruppe in 46 Elektronendichte an das Bor abgibt, übt das B-Atom in 46 einen geringeren Elektronenzug auf das Ringsystem aus. Die Dimethylaminogruppen von 24 spalten sowohl in CDCl₃ als auch in C₆H₆ in ein 1:1 Dublett auf Grund gehinderter Rotation um die B-N-Bindung auf. Für die SCH₂ Protonen zeigt sich jedoch in C₆H₆ ein Singulett, während in CDCl₃ ein Multiplett vorliegt.

2.2 Bor-Stickstoff-Heterocyclen mit Dibor-Einheiten im Ringsystem

Im Vergleich zu unter 2.1 beschriebenen Bor-Schwefel-Heterocyclen sind von Diboran⁽⁴⁾ abgeleitete Bor-Stickstoff-Ringsysteme relativ gut untersucht. Grund dafür ist die höhere Stabilität von Stickstoff-gebundenen Diboreinheiten, die durch BN- π -Bindungen vor Disproportionierung geschützt sind.

Zum Aufbau dieser Ringsysteme dienen:

- a) Die Reduktion halogenierter B-N-Heterocyclen gemäß (49). Sie liefert aber nur über eine Diborbrücke (unter der Voraussetzung, daß keine Folgereaktionen eintreten) verbundene, zweikernige Heterocyclen.

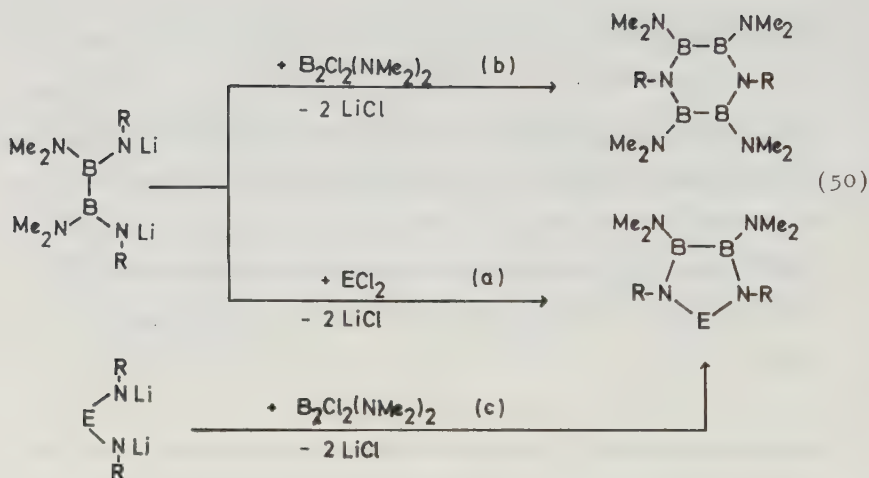


M= Na, K, Na/K-Legierung

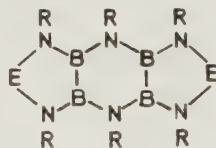
Hal= Cl; Br

R= H₂C-CH₂⁸²⁾, N=N⁸³⁾, -B-N-B-⁸⁴⁾

- b) Die Kondensation zum Einbau von Diboreinheiten in ein Ringsystem. Nach dem Bauprinzip 4+1 (50a)⁸⁵⁾, 4+2 (50b)⁸⁵⁾ bzw 3+2 (50c)⁸⁵⁾ 86) sind 5- und 6-gliedrige Heterocyclen in großer Variationsbreite zugänglich.



Nebenreaktionen begleiten diese Umsetzungen und führen beispielsweise zu bi- und tricyclischen Ringsystemen⁸⁵⁾⁸⁷⁾.



$E = RB; R_2Si;$

$R = \text{Alkyl}$

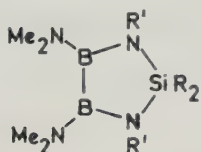
c) Ebenso führen Umaminierungen zu Dibor-Stickstoff-Heterocyclen³³⁾⁸⁸⁾. Doch überschreiten die erforderlichen Reaktionsbedingungen oft die Stabilität der Edukte bzw Produkte⁸⁶⁾.

Das Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen war, neue Synthesemethoden für Dibor-Stickstoff-Heterocyclen zu entwickeln sowie die Stabilität von 5- und 6-gliedrigen Heterocyclen an Hand des Diazadiborinsystems zu untersuchen.

2.2.1 1,3,2,4,5-Diazasiladiborolidine

2.2.1.1 Vorbemerkungen

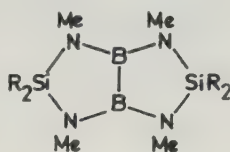
Wells und Nelson stellten durch 4+1- und 3+2-Kondensationsreaktionen Diazasiladiborolidine 51 dar⁸⁵⁾. Für $R' = \text{Me}$ konnten sie aber nur die bicyclische Komponente 52 isolieren⁸⁵⁾.



$R = \text{Me}; \text{Ph}$

$R' = \text{C}_2\text{H}_5; \text{nC}_3\text{H}_7; \text{nC}_4\text{H}_9$

51



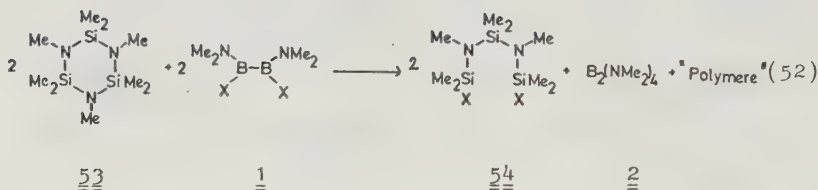
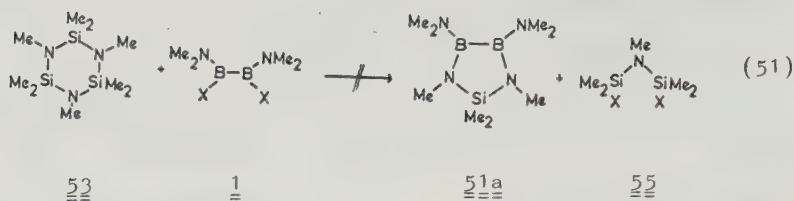
$R = \text{Me}; \text{Ph}$

52

2.2.1.2 Versuche zur Darstellung

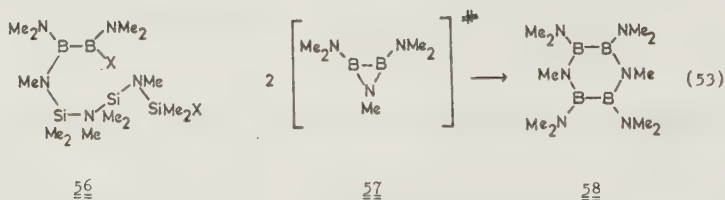
2.2.1.2.1 Si-N-Spaltung von Nonamethylcyclotrisilazan mit Dibordihalogeniden

Ein Syntheseprinzip zum gezielten Aufbau von B-N-Ringen stellt der Austausch von endocyclischen Silylgruppen gegen B-R-Reste durch doppelte Silazanspaltung mit Bordihalogeniden dar⁸⁹⁾⁹⁰⁾. Danach sollte 51a aus Bis(dimethylamino)-dibordihalogeniden 1 und Nonamethylcyclotrisilazan 53 gemäß (51) entstehen. Die Reaktionen führen aber zu den in (52) aufgeführten Produkten.

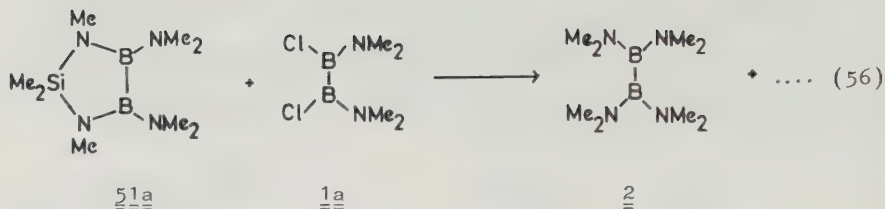


X = Cl, Br

Der Reaktionsablauf ist, da Zwischenprodukte nicht nachgewiesen werden konnten, noch nicht gesichert. Man kann aber annehmen, daß 1 den Ring 53 zu 56 öffnet. Eine sich anschließende intramolekulare Silazanspaltung, die zu 54 führt, fordert ein Intermediat 57, für das sich aber kein experimenteller Hinweis ergab.



Wahrscheinlich ist daher, daß 56 in intermolekularer Reaktion unter Silazanspaltung und Ligandenaustausch an den B-Atomen zu 54, 2 und $[\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2]$ -Polymeren reagiert. Die Bildung von $(\text{BrMe}_2\text{Si})_2\text{NMe}$ 55b bei der Umsetzung von 53 mit 1b läßt z.T. einen Reaktionsablauf gemäß (51) erwarten. 51a kann aber weder isoliert noch spektroskopisch beobachtet werden.

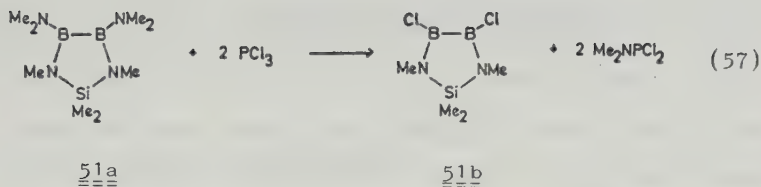


Der Austausch der Me_2N -Gruppen von $\underline{\underline{51a}}$ nach (56) läßt für die Reaktion (54) auch einen Ligandenaustausch von $\underline{\underline{51a}}$ (oder der Kette $\text{Li}(\text{Me})\text{N}-\text{SiMe}_2-\text{NMe}-\text{BNMe}_2-\text{BClNMe}_2$) mit $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ erwarten. Intermediär gebildetes $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMe})_2(\text{BCl})_2$ $\underline{\underline{51b}}$ kann mit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NMeLi})_2$ zu $\underline{\underline{52a}}$ weiterreagieren. Ebenso wurde bei der Umsetzung von $\text{Me}(\text{S})\text{P}(\text{NMeLi})_2$ mit $\underline{\underline{1a}}$ nur $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ isoliert; der Nachweis von Ringsystemen scheiterte⁹¹). $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ $\underline{\underline{2}}$ tritt ebenfalls bei der Darstellung der Diazatriborolidine auf⁸⁶). Bei der Darstellung von Diazadiborinen (2.2.4.4) erfolgt auch Disproportionierung in ein bicyclisches Ringsystem und $\underline{\underline{2}}$. Diese Beobachtungen zeigen, daß Austauschreaktionen gemäß (56) generell bei der Darstellung von 4,5-Bis(dimethylamino)-1,3,4,5-diazadiborolidinen als Konkurrenzreaktion auftreten.

2.2.1.3 Substitution von exocyclischen Gruppen

Exocyclische B-N-Bindungen sind meist reaktionsfähiger als endocyclische⁹⁵⁻⁹⁷). Beispielsweise lassen sich die exocyclischen Dimethylaminogruppen in 2-Alkyl-4,5-bis(dimethylamino)-1,3,2,4,5-diazatriborolidinen mit BCl_3 gegen Cl austauschen⁸⁶). Diese Verbindungen zersetzen sich allerdings schon bei geringer thermischer Belastung.

Unsere Versuche, mit PCl_3 die exocyclische Dimethylaminogruppen von $\underline{\underline{51a}}$ gegen Cl auszutauschen, führen in guten Ausbeuten zu 4,5-Dichlor-1,2,2,3-tetramethyl-1,3-diaza-2-sila-4,5-diborolidin $\underline{\underline{51b}}$ gemäß (57).



Reaktion (57) erfordert exaktes Einhalten der aufgefundenen Reaktionsbedingungen (vgl. Versuch 28). Bei Zugabe von PCl_3 bei tiefen Temperaturen (-70°C) erfolgt neben dem Austausch der Me_2N -Gruppe auch Silazanspaltung, da Me_2SiCl_2 und nicht destillierbare Substanzgemische entstehen. Hingegen erfolgt bei RT selektiv der rasche Austausch der exocyclischen Gruppen. Dadurch wird die Basizität der endocyclischen Stickstoffatome soweit abgesenkt, daß selbst mit überschüssigem PCl_3 bei RT nur noch sehr langsam* Silazanspaltung eintritt. Bei milden Bedingungen reagiert $\underline{\underline{51b}}$ auch nicht mit "sich selbst" unter Bildung polymerer Produkte. Auch dafür muß die verringerte Basizität der Stickstoffatome, bzw die schwache Acidität der Diborgruppierung verantwortlich gemacht werden.

$\underline{\underline{51b}}$ kann als Ausgangssystem zur Darstellung weiterer $\underline{\underline{51}}$ -Derivate dienen. Zudem sollte durch Silazanspaltung die Me_2Si -Gruppe des Rings durch RPX_2 , RAsX_2 und RBX_2 ($\text{X} = \text{Halogen}$) zu ersetzen und damit der Zugang zu neuen Heterodiazadiborolidinen möglich sein.

* Im Laufe von zwei Tagen erfolgt bei RT zu ca 10% die Bildung von Me_2SiCl_2 aus $\underline{\underline{51b}}$ und PCl_3 in CH_2Cl_2 -Lösung.

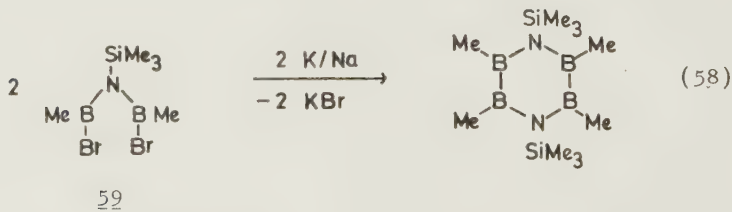
2.2.2 1,4-Diaza-2,3,5,6-tetraborine

2.2.2.1 Darstellung

Ein B_4N_2 -Ringsystem ist bisher nur durch einen Vertreter beschrieben. Nelson und Wells⁸⁵⁾ stellten durch 4+2-Kondensationsreaktion das 1,4-Dibutyl-2,3,5,6-tetrakis(dimethylamino)-1,4-diaza-2,3,5,6-tetraborin gemäß (50b) dar. Die Lithiierung von Diamino-diboran(4)-Verbindungen bereitet aber oft Schwierigkeiten⁸⁶⁾, so daß für 1,4-Diaza-2,3,5,6-tetraborine ein neuer Syntheseweg gesucht werden sollte.

2.2.2.1.1 Durch Reduktion halogener Diborylamine

Borhalogenierte Diborylamine sind erst seit kurzem zugänglich⁹⁰⁾. Die am Stickstoff trimethylsilyl-substituierten Verbindungen zeigen dabei im Gegensatz zu den entsprechenden Alkylderivaten eine bemerkenswerte Stabilität. Da die reduktive B-B-Knüpfung ausgehend von Alkyl(dimethylamino)-borhalogeniden in guten Ausbeuten²²⁾³³⁾ durchführbar ist, erschien uns die Darstellung eines 1,4-Diaza-2,3,5,6-tetraborins gemäß (58) möglich.

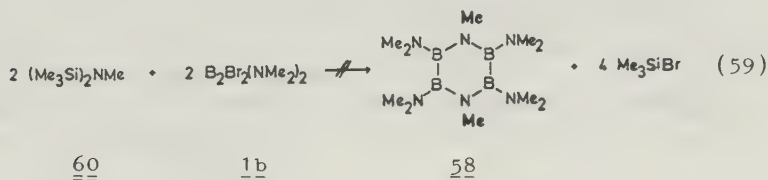


Doch führt dreistündiges Erhitzen unter Rückfluß in Hexan nicht zur Reduktion von 59. Unter drastischeren Bedingungen

(Toluol; Rückfluß) erfolgt Reaktion, doch konnten keine definierten Verbindungen isoliert werden.

2.2.2.1.2 Durch Si-N-Spaltung

In Analogie zur Darstellung des 2,3,5,6-Tetrakis(dimethylamino)-1,4-dithia-2,3,5,6-tetraborinans 6 aus $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{Br}_2$ 1b (2.1.1.1.2) sollte durch Silazanspaltung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}$ mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{X}_2$ 1 ($\text{X} = \text{Cl}; \text{Br}$) 58 gemäß (59) synthetisiert werden. Jedoch erfolgt nur die Bildung von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ und polymeren Verbindungen (vgl. auch 2.2.1.2.1).



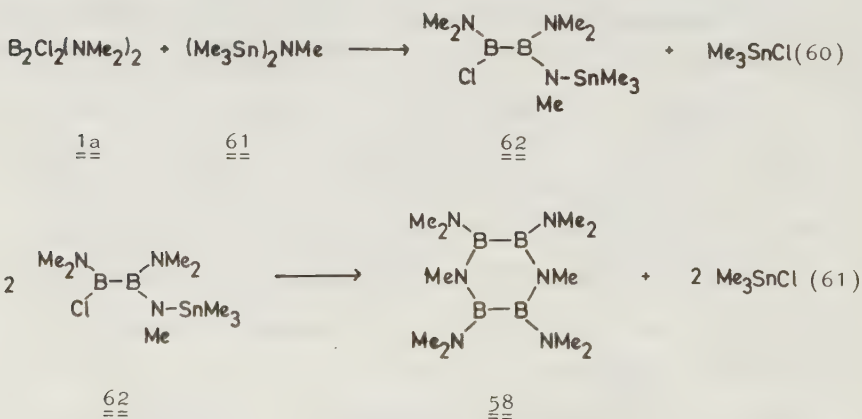
Ebenso liefert die Umsetzung von 60 mit 1a im Molverhältnis 2:1 nur geringe Mengen von verunreinigtem $(\text{Me}_2\text{N})\text{ClB}-\text{B}(\text{NMe}_2)\text{NMeSiMe}_3$, während Bis(dimethylamino)bis(methyl-trimethylsilylamino)diboran(4) nicht beobachtet wird¹⁰⁰).

Eine Übertragung des Synthesepinzips der Dibor-Schwefel-Heterocyclen durch Silthianspaltung auf die Darstellung von Dibor-Stickstoff-Ringe durch Silazanspaltung ist also nicht möglich, da das System in Richtung $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ und "Polymeren" ausweicht.

2.2.2.1.3 Durch Sn-N-Spaltung

Die Zinn-Stickstoff-Bindung übertrifft die Si-N-Bindung an Reaktivität. Durch Stannazanspaltung sind daher Verbindungen zugänglich, die sich der Synthese durch Silazanspaltung entziehen⁹²⁾⁹³⁾. Dies veranlaßte, uns Umsetzungen von $B_2(NMe_2)_2Cl_2$ 1a mit Heptamethyldistannazan 61 zu untersuchen. Im Molverhältnis 1:1 verläuft die Reaktion dabei in zwei Stufen. In der Kälte bildet sich das isolierbare Intermediat 62 gemäß (60).

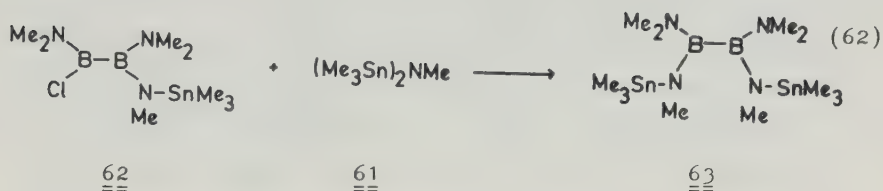
Zur weiteren Reaktion muß unter Rückfluß erhitzt werden. CH_2Cl_2 als polares Lösungsmittel begünstigt die Cyclisierung unter weiterer Bildung von Me_3SnCl .



Der intermolekulare Schritt zur Kette $ClB(NMe_2)-BNMe_2-NMe-BNMe_2-BNMe_2-NMe-SnMe_3$ kann nicht nachgewiesen werden. Offenbar erfolgt von dieser Stufe aus der intramolekulare Ringschluß zu 58 unter Abspaltung von Me_3SnCl sehr schnell.

Setzt man 1a mit 61 im Molverhältnis 1:2 um, dann bildet sich 62 bei RT ebenfalls als Zwischenprodukt. Bei RT erfolgt

selbst nach mehreren Tagen nur zu einem geringen Teil Reaktion zu 63 gemäß (62).



58 bildet sich bei dieser Reaktion nicht. Da der Stickstoff in 61 basischer sein sollte als in 62, müßte (62) gegenüber (61) bevorzugt ablaufen. Tatsächlich reagiert weiteres 61 nur sehr langsam bei RT mit 62. Wir nehmen an, daß die sperrige $\text{MeN}(\text{SnMe}_3)$ -Gruppe durch sterische Hinderung die Bildung von 63 erschwert. Eine Aciditätsabnahme des $\text{Me}_2\text{N}(\text{Cl})\text{B}$ -Atoms in 62 im Vergleich mit 1a ist hingegen nicht zu erwarten, da eine mesomere Elektronenverschiebung über die B-B-Bindung hinweg ein weitgehend planares Molekül erfordern würde; dies ist aber auf Grund der sterisch anspruchsvollen Gruppen nicht zu erwarten, so daß bestenfalls ein schwach positiv induktiver Effekt die Acidität des das Cl-Atom tragende B-Atom schwächen könnte.

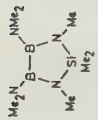
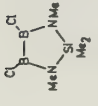
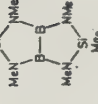
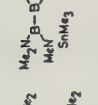
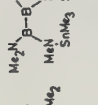
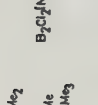
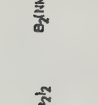
2.2.3 Spektroskopische Untersuchungen

2.2.3.1 NMR-spektroskopische Ergebnisse

Die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale von 62 und 63 ist problemlos (vgl. Tab. 8). Die Resonanz der zinngebundenen Methylaminogruppe gibt sich durch eine SnH-Kopplung über drei Bindungen zu erkennen. Die Resonanz der Me_2N -Gruppe liegt für 62 und 63 bei 2.62 ppm, die damit der Dimethylamino-Gruppe des $\text{Me}_2\text{N-B-NMeSnMe}_3$ -Fragments zugeordnet werden muß. Seine Lage bei relativ hohem Feld steht im Einklang mit einer N_2B -Gruppe. Die Signale bei 2.86 und 2.89 ppm bei 62 gehören also zu der zweiten Me_2N -Gruppe dieses Moleküls. Sie weisen auf gehinderte Rotation um die B-N-Bindung hin. Die Signallagen sowie die Kopplungskonstanten J_{SnCH} sind für Stickstoff-gebundene Me_3Sn -Gruppen charakteristisch⁹⁹⁾. Die ^{11}B -chemische Verschiebung von 63 liegt für B_2N_4 -Systeme (ca 33-37 ppm) bei sehr tiefem Feld. Verbunden mit den bei hohem Feld liegenden Protonenresonanzen, legt dies nahe, daß eine Schwächung der B-N- π -Bindung durch die sperrigen Me_3Sn -Gruppen erfolgt, die eine planare Einstellung des C_2NBNCsn -Gerüsts und damit eine optimale π -Rückbindung verhindern.

Die ^{11}B - und ^1H -NMR-Werte für die Ringsysteme 51a und 52a liegen im erwarteten Bereich und bieten keine Überraschungen⁴³⁾. Die Tieffeldverschiebungen der Si-Me- und N-Me-Resonanzen in 52a im Vergleich zu 51a zeigen, daß in 51a überwiegend die Me_2N -Gruppen die Boratome elektronisch ab-sättigen.

Im Vergleich zu 1a liegt die ^{11}B -Resonanz von 51b bei sehr

								
$\delta^1\text{H}$	SiCH_3 SnCH_3	0.07 (1)	0.32 (1)	0.11 (1)	0.25 (3)	0.22 (3)	2.70 (1)	2.65
		2.82 (2)	2.73 (1)	2.78 (1)	2.89 (1)	2.73 (1)	2.68 (1)	
$\delta^{13}\text{C}$	SiCH_3	-2.05	$\text{J}_{\text{CH}} 116.8$	41.8	2.87 (2)	2.83 (1)	2.76 (1)	42.1 ^a
		28.2	$\text{J}_{\text{CH}} 133.9$	41.5	2.83 (1)	2.72 (2)	2.62 (2)	37.8 ^a
	NCH_3	34.9	41.0	33.6	36.7	40.9	37.5	41.3 ^b
$\delta^{11}\text{B}$	Legm	34.9	41.0	33.6	36.7	40.9	37.5	36.6
		CH_2Cl_2	CH_2Cl_2	CDCl_3	CDCl_3	CH_2Cl_2	CH_2Cl_2	CH_2Cl_2

a in CDCl_3 ; b in Toluol-d8.

Tab.8 NMR-spektroskopische Daten

Chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz (± 0.5 Hz).

tiefem Feld. Dies läßt sich durch die Konkurrenz des Siliziums und der B-Atome um die freien Elektronenpaare der Stickstoffe interpretieren⁹⁴⁾.

Die ^{11}B - und ^1H -Daten von 58 entsprechen ebenfalls der Erwartung. Die Dimethylaminogruppen spalten im 1:1-Verhältnis auf (2.87 und 2.72 ppm). Dies ist ein Hinweis auf gehinderte Rotation um die B-N-Bindung. Entsprechend werden auch zwei ^{13}C -Resonanzen für diese Gruppen gefunden.

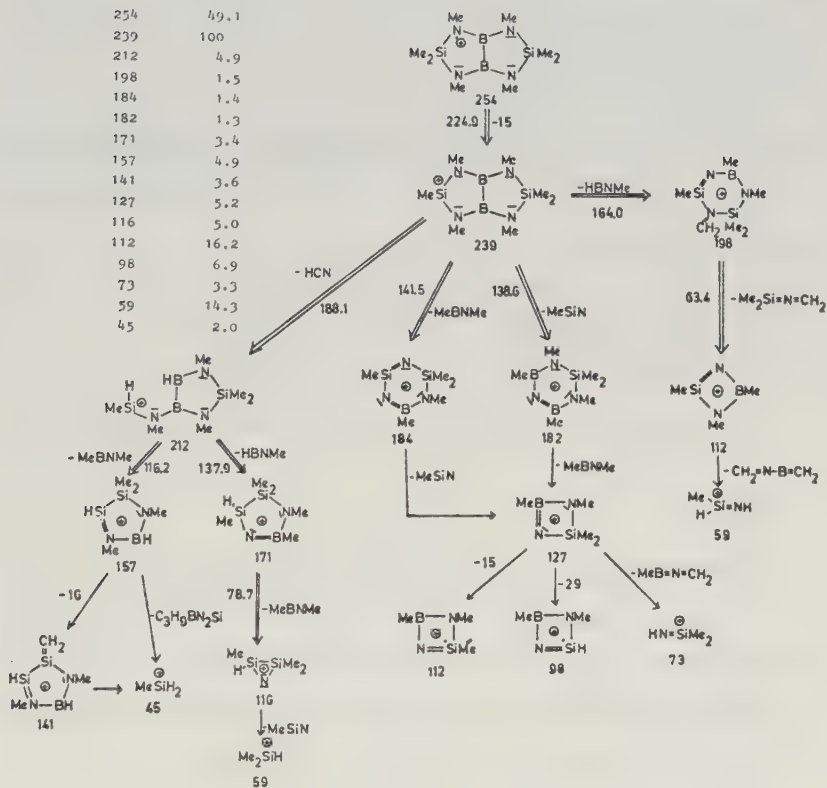
2.2.3.2 Massenspektroskopische Untersuchungen

Die Massenspektren der Ringverbindungen 51a, 51b, 52a und 58 zeigen nur wenige Gemeinsamkeiten. $[\text{51a}]^+$ und $[\text{58}]^+$ spalten H , CH_3 und Me_2N als Radikale ab. Weitere Fragmentierung erfolgt durch Eliminierung von Methan, Dimethylamin und Iminen (CH_3NCH_2 , HNCH_2). So entstehen mehrere Tochterionen. Von diesen aus erfolgt der Abbau der Ringsysteme. Da nur wenige metastabile Peaks zu finden sind, kein Abbauweg bevorzugt ist, sowie viele Überlagerungen auftreten, ist die Zuordnung von Ringfragmenten beim gegenwärtigen Stand der Untersuchung sehr unsicher. Auf eine Diskussion wird deshalb verzichtet.

52a fragmentiert unter Verlust dipolarer Ringbausteine ($\text{MeB}=\text{NMe}$; $\text{HB}=\text{NMe}$ u.a.) unter Ringverengung, wie es auch für andere Borheterocyclen festgestellt wurde⁹⁸⁾²⁵⁾. Schema 5 stellt die Hauptabbauwege bei 70 eV dar. Bei 15 eV ist 254 Basispeak, $\text{M}-15$ besitzt eine Intensität von 29.5%, während alle weiteren Peaks eine Intensität $\leq 5\%$ besitzen.

m/a Intens., [%]

254	49.1
239	100
212	4.9
198	1.5
184	1.4
182	1.3
171	3.4
157	4.9
141	3.6
127	5.2
116	5.0
112	16.2
98	6.9
73	3.3
59	14.3
45	2.0



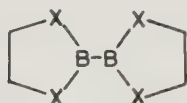
Schema 5 Fragmentierung von 52a bei 70 eV Ionisierungsenergie.

2.2.4 Diborheterocyclen mit Stickstoff und Kohlenstoff als Ringglieder

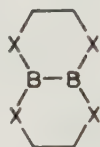
2.2.4.1 Diazadiborine

2.2.4.1.1 Vorbemerkung

Heterocyclische Verbindungen der Zusammensetzung $B_2(X_2C_2H_4)_2$ ($X = NR, O, S$)⁵⁶⁾³⁴⁾ können prinzipiell in zwei Isomeren A und B auftreten.



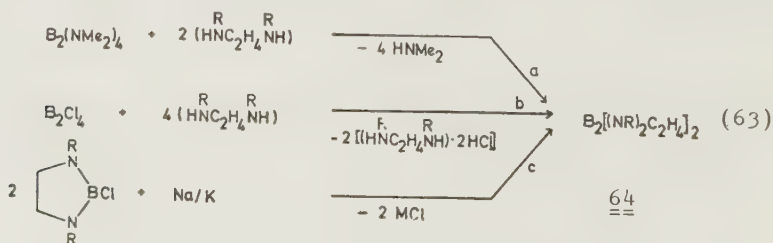
A



B

$X = NR, O, S$

Besonderes Interesse galt den Ethylendiamin-Derivaten, da verschiedene Reaktionen gemäß (63 a-c) nur zu einer Verbindung (A oder B; $X = NR$) führen⁸²⁾¹⁰²⁾, obschon bei Gültigkeit des Prinzips der geringsten Strukturänderung beide Isomere dabei anfallen sollten.



Zuerst wurde der Strukturvorschlag A favorisiert, da

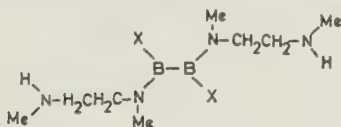
$B_2[(NR)_2C_2H_4]_2$ auch durch Reduktion nach (63c) dargestellt

werden kann⁸²⁾. Shore⁵⁶⁾ schlug auf Grund massenspektroskopischer Daten, die allerdings Stabilisierungsmöglichkeiten bestimmter Fragmentionen nicht berücksichtigten, B vor. In der Tat sind die MS-Spektren aber ohne Schwierigkeiten mit dem Isomeren A verträglich. Eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung $B_2[(NMe)_2C_2H_4]_2$ zeigt, daß 64 die Struktur A besitzt⁴⁹⁾.

Da demnach keine 1,4-Diaza-2,3-diborin-Derivate B beschrieben sind, interessierten uns die Eigenschaften dieses Ringsystems, da aus diesen Informationen Rückschlüsse auf die Bildung des Isomeren A möglich sein sollten (vgl. auch die entsprechenden Probleme der Isomerie von $B_2S_2C_2$ -Ringen, S. 51 ff).

2.2.4.1.2 Versuche zur Darstellung von 1,4-Diaza-2,3-diborinen

Die Reaktionen (63a) und (63b) sollten schrittweise ablaufen. Als Zwischenprodukt kann man etwa eine Kette 69 erwarten. Dieses Intermediat könnte unter Eliminierung von HX sowohl zur Verbindung vom Typ A als auch zu Typ B abreagieren. Da 5-Ringsysteme auf dem Gebiet der Borchemie offenbar begünstigt sind²⁵⁾, ist die bevorzugte Bildung von A verständlich. Eine Umlagerung von B nach A ist zwar

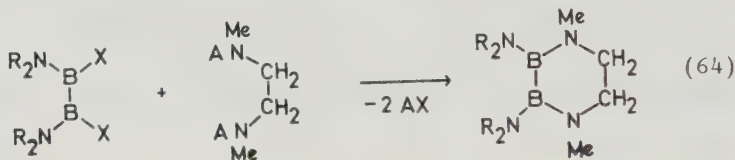


nicht ausgeschlossen, aber für den besprochenen Reaktionsablauf nicht notwendig.

X = NMe₂; Cl

69

Bei den Umsetzungen von N,N'-Dimethylethylendiamin mit Bis-(dialkylamino)dibordihalogeniden könnten gemäß (64) 1,4,2,3-Diazadiborine darstellbar sein.

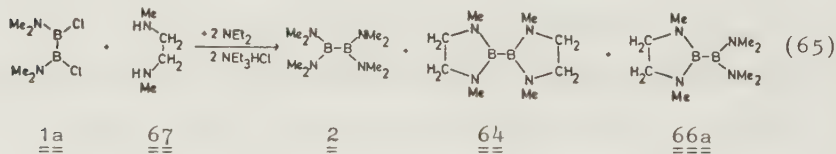


R = Me ; Et

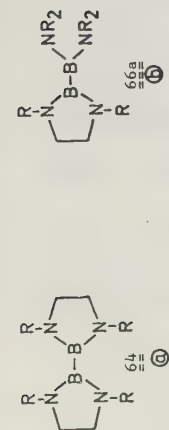
X = Cl ; Br

A = Li ; H

Die Reaktion von 1a mit 67 und NEt₃ als Hilfsbase führt aber nicht zum Diazadiborin, sondern liefert 2, 64 und 66a nach (65).



Die Abbildungen 11 und 13 zeigen die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der aus Reaktion (65) isolierten 1. Fraktion, die aus einem Gemisch von 2 (40%), 64 (20%) und 66a (40%) besteht. Im Gegensatz zu 67 liefert das stärker nucleophile dilithiierte 67a gemäß Umsetzung (66) neben 2, 64 und 66a nun auch das Diazadiborin 65a.



R = CH₃

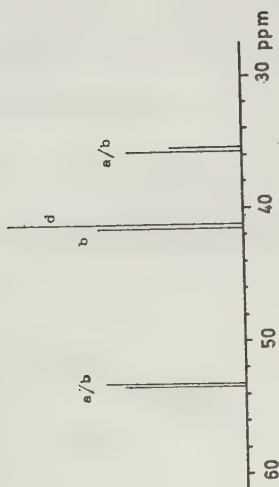


Abb. 11 ¹³C-NMR-Spektrum der 1. Fraktion (Vers. 34a) nach Reaktion (65).

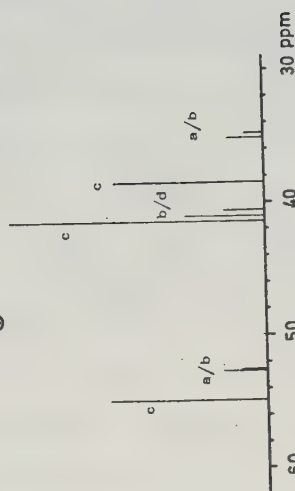
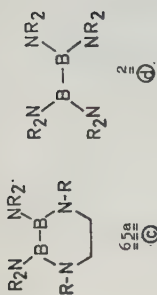


Abb. 12 ¹³C-NMR-Spektrum der 3. Fraktion (Vers. 34b) nach Reaktion (66).

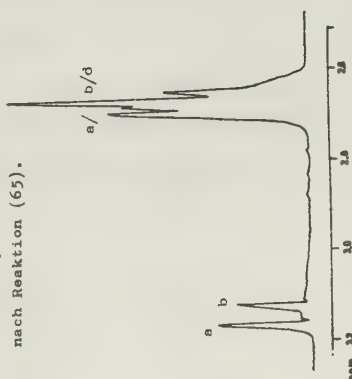


Abb. 13 ¹H-NMR-Spektrum der 1. Fraktion (Vers. 34a) nach Reaktion (65).

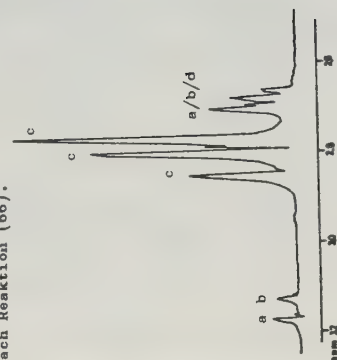
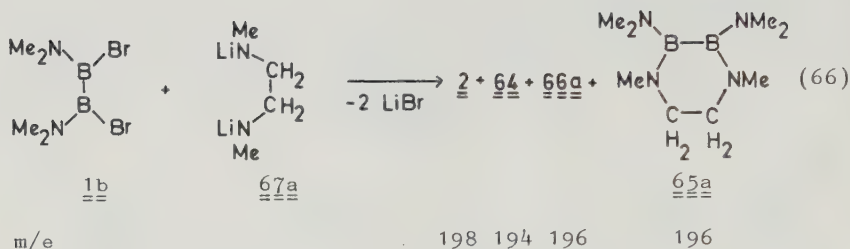


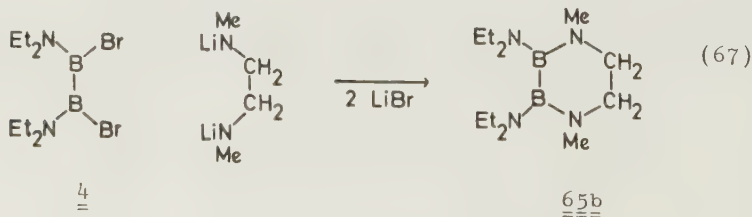
Abb. 14 ¹H-NMR-Spektrum der 3. Fraktion (Vers. 34b) nach Reaktion (66).



Eine vollständige Auftrennung der Produkte war nicht möglich, da die Massendifferenzen zu gering und die Konstitutionen und verbunden damit die Polarität der Verbindungen ähnlich sind. $\underline{\underline{65a}}$ ist thermisch labil (2.2.4.1.3); eine Isolierung wird dadurch erschwert. Eine Anreicherung einzelner Verbindungen und damit ihr gesicherter spektroskopischer Nachweis durch Vergleich mit unabhängig synthetisierten Proben von $\underline{\underline{2}}$ und $\underline{\underline{64}}$ war aber möglich.

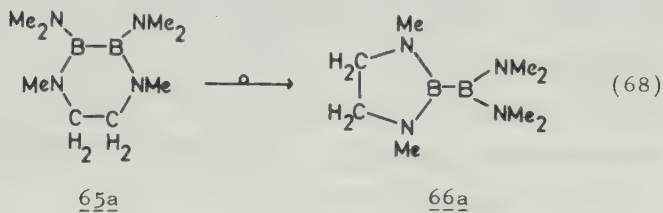
Die Abbildungen 12 und 14 zeigen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der 3. Fraktion nach Reaktion (66), die den höchsten Anteil an $\underline{\underline{65a}}$ enthält.

In Analogie zu (66) wurde Bis(diethylamino)dibordibromid, $\underline{\underline{4}}$, mit dilithiiertem $\underline{\underline{67}}$ umgesetzt. Dabei entsteht $\underline{\underline{65b}}$ in guten Ausbeuten (86%) und ohne Nebenprodukte.

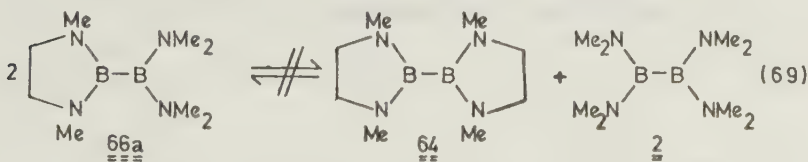


Dieser Befund ist ein Hinweis darauf, daß $\underline{\underline{65a}}$ bei den Umsetzungen (65) und (66) ein Primärprodukt ist. Die Neben-

produkte 2, 64 und 66a sollten daher in Folgereaktionen gebildet werden. So könnte 66a durch Umlagerung gemäß (68) entstehen [vgl. die analoge Reaktion bei den B-S-Heterocyclen (2.1.2.3 und 2.1.2.6.4)], eine Reaktion, die tatsächlich beobachtbar ist (vgl. 2.2.4.1.3).



Die Bildung der symmetrischen Dibor-Verbindungen 2 und 64 bei den Reaktionen (65) und (66) ist unerwartet. Da sich die Zusammensetzung des Gemisches aus 2, 64 und 66a in CH_2Cl_2 bei zweitägigem Erwärmen auf 40°C im abgeschlossenen NMR-Rohr nicht ändert, kann das Auftreten von 2 und 64 nicht auf einer Disproportionierung von 66a, d.h. einem Gleichgewicht (69) beruhen. In der Tat komproportionieren 2 und 64 bei 50°C in CH_2Cl_2 nicht. Auch erfolgt keine Katalyse des Substituentenaustausches in Gegenwart von NEt_3 oder $[\text{Me}_2\text{NH}_2] \text{Cl}$.



Folglich müssen 2 und 64 aus einer Vorstufe von 66a heraus entstehen. Hierfür kommen sowohl Cl/NMe_2 - als auch $\text{Me}_2\text{N}/(\text{MeNCH}_2\text{CH}_2\text{NMe})$ -Austauschreaktionen in Frage. Reaktionen

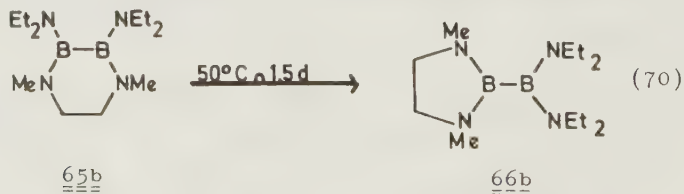
dieser Art verlaufen mit genügender Geschwindigkeit¹⁰⁴⁾ und können schon nach kurzer Reaktionszeit zu der gefundenen Produktverteilung führen.

Das Vorliegen der sterisch anspruchsvollen Diethylamino-Gruppen [vgl. Reaktion (67)] unterdrückt die Disproportionierung vollständig* und begünstigt den intramolekularen Ringschluß.

Dies steht im Einklang mit dem vorgeschlagenen Bildungsmechanismus für 6 und 6₄, da diese Austauschreaktionen durch sperrige Gruppen gehemmt werden sollten.

2.2.4.1.3 Umlagerung zu fünfgliedrigen Ringsystemen

66a entsteht im Zuge der Reaktionen (65) und (66) offenbar durch Umlagerung von 65a gemäß (68). Dafür spricht, daß beim Aufbewahren von angereichertem 65a bei 0°C im Laufe mehrerer Monate eine Isomerisierung von 65a zu 66a, dem thermodynamischen Produkt, erfolgt. Außerdem läßt sich 65b bei 50°C gemäß (70) NMR-spektroskopisch vollständig in 66b überführen.



Die Abbildungen 15 - 19 zeigen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, die im Zuge der Reaktion (70) aufgenommen wurden.

* Nur im ¹³C-NMR-Spektrum sind kleine Peaks (< 3%) für 6 und 6₄ zu beobachten.

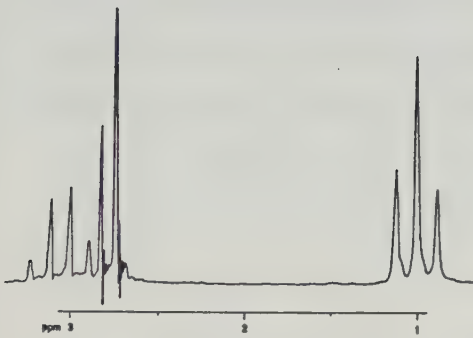
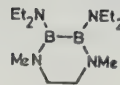
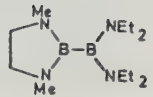


Abb.15 ^1H -NMR-Spektrum von 65b vor der Thermolyse.



65b
a



66b
b

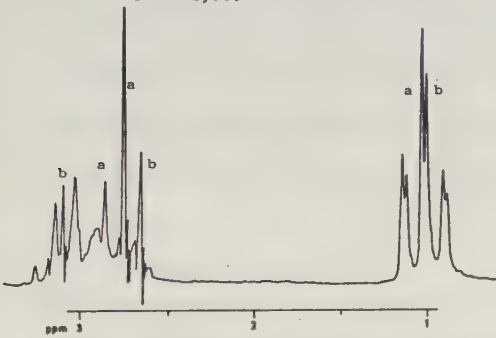


Abb.16 ^1H -NMR-Spektrum der Isomeren 65b und 66b nach 14h bei 50°C.

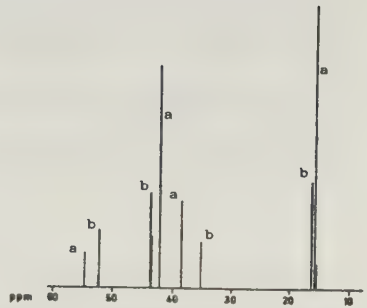


Abb.17 ^{13}C -NMR-Spektrum der Isomeren 65b und 66b nach 10h bei 50°C.

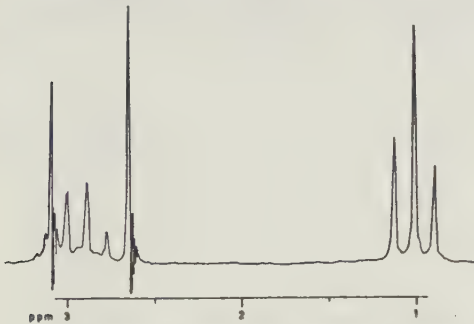


Abb.18 ^1H -NMR-Spektrum von 66b nach vollständiger Isomerisierung.

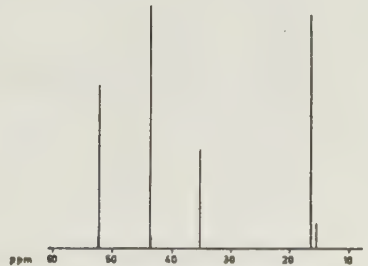


Abb.19 ^{13}C -NMR-Spektrum von 66b nach vollständiger Isomerisierung.

Bei diesem Versuch zeigt sich keine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration und der Art des Lösungsmittels. Damit weist dieses Ergebnis auf einen intramolekularen Mechanismus hin, der als dyotrope Reaktion durch gleichzeitige Wanderung einer Diethylamino-Gruppe und eines Ringstickstoffatoms unter Platztausch abläuft¹⁰⁵⁾. Mit der beobachteten Konzentrations- und Lösungsmittelunabhängigkeit der Reaktion (70) ist aber ein Mechanismus, wie er für die B-S-Heterocyclen (siehe S.37) vorgeschlagen wurde, noch nicht ausgeschlossen. Wenn das vorgelagerte Gleichgewicht der Dimerisierung zu B wesentlich schneller erfolgt als die nachfolgenden Elementarprozesse, entzieht sich dieser bimolekulare Prozeß der in diesem Fall relativ ungenauen NMR-spektroskopischen Untersuchung.

Die genauere kinetische Untersuchung der hier diskutierten Umlagerungen von Sechsringen zu isomeren fünfgliedrigen Heterocyclen steht erst am Anfang; die diskutierten Mechanismen besitzen daher nur hypothetischen Charakter. Auf Grund der hohen Reaktivität der multifunktionellen Heterocyclen sind mehrere Umlagerungsmechanismen denkbar, von denen hier nur zwei zur Diskussion gestellt wurden. Außerdem ist auch ein Zusammenwirken mehrerer Mechanismen durchaus denkbar.

Ein Vergleich der Bor-Schwefel- und Bor-Stickstoff-Ringe, sowie der Ringverengung unter Erhalt bzw. unter Redoxdisproportionierung der B-B-Bindung (2.1.2.7), ist zunächst nur als Trend sinnvoll, da unterschiedliche elektronische und sterische Verhältnisse vorliegen und sehr wohl verschiedene Mechanismen resultieren können. Katalytische Einflüsse, wie sie bei der Ringverengung von 6 (2.1.1.3.1) beobachtet wurden, können ebenfalls eine Rolle spielen. Die NMR-Spektroskopie als Methode zur Ermittlung der kinetischen Daten ist hier oft mit einem beachtlichen Fehler behaftet, da bei relativ hoher Konzentration gearbeitet werden muß und geringe Verschiebungsdifferenzen der ¹H-NMR-Signale mit erheblichen Integrationsfehlern und damit Fehlern in den Konzentrationsangaben verbunden sind.

2.2.4.1.4 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die ^{11}B -Resonanzen der Ringsysteme $\underline{\underline{64}}$, $\underline{\underline{65}}$ und $\underline{\underline{66}}$ liegen - erwartungsgemäß - 1-3 ppm bei höherem Feld als jene von $\underline{\underline{2}}$ und $\underline{\underline{3}}$ ⁴³⁾. Ein signifikanter Beitrag der Ringgröße zur ^{11}B -chemischen Verschiebung ist nicht zu beobachten, obwohl generell $\delta^{11}\text{B}$ von Sechsringen etwas größere Werte besitzt als vergleichbare Fünfringe.

Die Verbindungen $\underline{\underline{66a}}$ und $\underline{\underline{66b}}$ zeigen trotz zweier magnetisch nicht äquivalenter B-Atome nur ein Signal. Hierfür ist die Signalbreite verantwortlich, denn die Halbhöhenbreiten von Diborverbindungen liegen um 200 Hz (~ 4 ppm), bedingt durch B-B-Kopplung und Quadrupolrelaxation⁴²⁾, so daß die erwartete geringe Verschiebungsdifferenzen ($\sim 1-3$ ppm) nicht zur Aufspaltung des Signals ausreicht, sondern nur zu seiner Verbreiterung beiträgt.

Die ^1H -Resonanzen der Wasserstoffe der Ethylengruppierung liegen in den Fünfringen bei tieferem Feld als in $\underline{\underline{65a}}$ und $\underline{\underline{65b}}$, während umgekehrt die Kohlenstoffatome in den Sechsringen schlechter abgeschirmt sind. Die N-Methylgruppen sind bei (diazaborolidinyl)-Verbindungen ($\underline{\underline{64}}$, $\underline{\underline{66}}$) sowohl im ^{13}C - als auch im ^1H -Experiment besser abgeschirmt als die analoge Gruppe in den Sechsringen $\underline{\underline{65a}}$ und $\underline{\underline{65b}}$. Diese Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Ringgröße wird auch bei 1,3,2-Diazaborolidinen im Vergleich mit 1,3,2-Diazaborinen beobachtet und auf unterschiedliche Bindungswinkel am Stickstoffatom zurückgeführt⁶⁵⁾.

Die $\delta^1\text{H}$ -Werte der Dialkylaminogruppen von $\underline{\underline{66a}}$ und $\underline{\underline{66b}}$ unterscheiden sich von den für $\underline{\underline{2}}$ und $\underline{\underline{3}}$ gefundenen nur minimal.

$\delta^1\text{H}$ ppm	$\delta^{13}\text{C}$ ppm	$\delta^{11}\text{B}$ ppm
endocycl.	endocyclisch	exocyclisch
NCH_2 NCH_3	NCH_2 NCH_3	CH_2CH_3 NCH_3
66b 3.13 2.68	52.0 35.7	34.8
NCH_2 NCH_3	NCH_2 NCH_3	CH_2CH_3 NCH_3
66a 3.14 2.71	52.8 35.3	34.7
64 3.21 2.72	53.7 36.3	33.7
65b 2.87 2.78	52.1 35.4	36.6
65a 2.85 2.79	55.2 38.7	35.1
3	54.9 38.7	41.4
2	2.76 38.7	34.9
2.97 Q 0.99 T	44.2 15.8	36.2
2.66 ^a	41.3 ^b	36.6 ^a

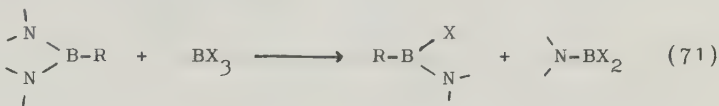
a in CH_2Cl_2 ; b in Toluol-d8.

Tab.9 : NMR-spektroskopische Daten der borylaubstituierten Diazaborolindine, Diazaborine und Vergleichsverbindungen in CDCl_3 . Kopplungskonstanten in Hz (± 0.5 Hz).

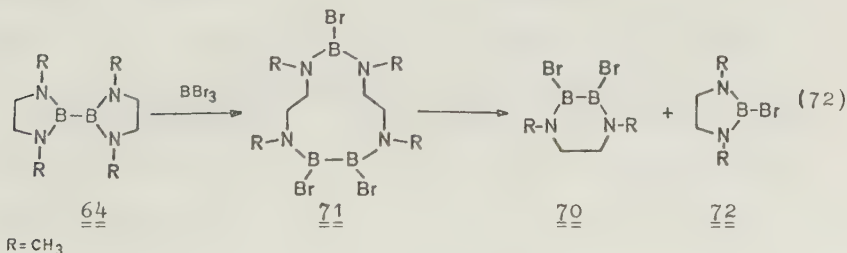
2.2.4.2 B,B'-Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)

2.2.4.2.1 Umsetzungen mit BBr_3

B-N-Bindungen von Diaminoboranen werden durch Borhalogenide unter Ligandenaustausch gemäß (71) gespalten¹⁰⁸). Diese Reaktion ist eine allgemeine Synthesemethode für Alkyl(di-alkylamino)halogenborane.

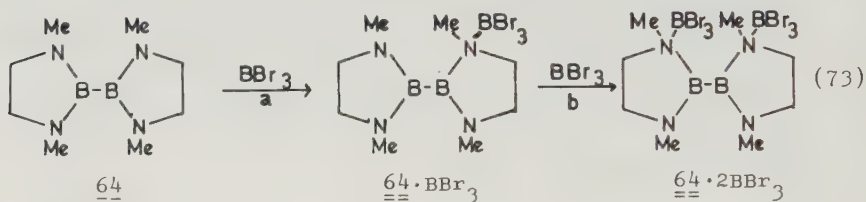


Da auch $(\text{Me}_2\text{N})_4\text{B}_2$ 64 mit BBr_3 quantitativ an $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NMe}_2)_2$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ reagiert⁶⁴), wurde der Versuch unternommen, 64 mit BBr_3 umzusetzen, um zu neuen Dibor-Derivaten zu kommen. Unter Abspaltung von 2-Brom-1,3,2-diazaborolidin 72 wurde die Bildung von 2,3-Dibrom-1,4-diaza-2,3-diborin 70 erwartet. Als Intermediat dieser Reaktion, die unter Wanderung eines Stickstoffatoms des Ethylendiamingerüsts ablaufen sollte, war ein elfgliedriges Ringsystem 71 plausibel.

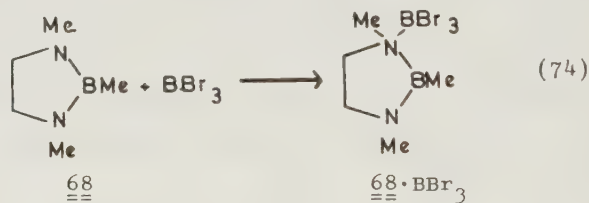


Tatsächlich führt die Umsetzung aber nicht zur Spaltung einer B-N-Bindung, sondern bleibt auf einer Adduktstufe trotz mehrstündigem Rückflußkochen in Hexan gemäß (73a) stehen.

$\underline{\underline{64}} \cdot \text{BBr}_3$ nimmt noch weiteres BBr_3 gemäß (73b) auf. Auch $\underline{\underline{64}} \cdot 2\text{BBr}_3$ ist unter Rückflußkochen stabil.



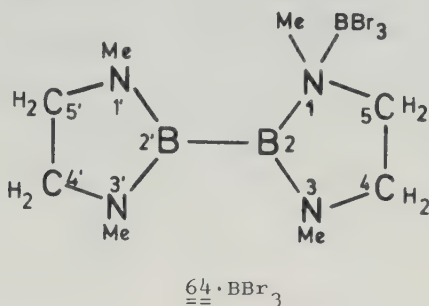
Dieses überraschende Ergebnis veranlaßte uns, auch 2-Methyl-1,3,2-diazaborolidin $\underline{\underline{68}}$ in die Untersuchung einzubeziehen. Es sollte damit überprüft werden, ob die Bildung stabiler BBr_3 -Addukte nur bei der Dibor-Verbindung $\underline{\underline{64}}$ oder allgemein bei fünfgliedrigen Diazaborolidinen erfolgt. $\underline{\underline{68}}$ reagiert ebenfalls mit BBr_3 zu einem stabilen Addukt gemäß (74).



Stabile Addukte von Säurehalogeniden mit BN-Verbindungen sind bisher nur von Morris et al.¹⁰⁶⁾ für die 1,2,3-Trimethyl-1,3,4,5,2-tetrazaborolene mit BF_3 , SnCl_4 , SbCl_5 u.a. beschrieben worden. Auf Grund spektroskopischer Daten nehmen die Autoren an, daß der Ring für die erwähnten Lewis-Säuren als einzähniger Ligand fungiert. Dabei soll das Säurehalogenid an den Stickstoff in 1-Stellung koordiniert sein.

2.2.4.2.2 Spektroskopische Untersuchungen

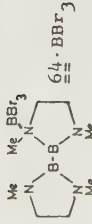
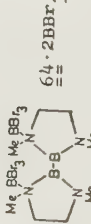
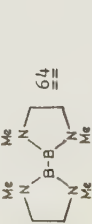
2.2.4.2.2.1 NMR-Spektren



Der Strukturvorschlag für $\underline{64} \cdot \text{BBr}_3$ steht mit NMR-Daten im Einklang.

Die chemischen Verschiebungen, $\delta^{11}\text{B}$, der tetrakoordinierten B-Atome von $\underline{64} \cdot \text{BBr}_3$, $\underline{64} \cdot 2\text{BBr}_3$ und $\underline{68} \cdot \text{BBr}_3$ liegen zwischen -5.1 und -5.4 ppm und damit im charakteristischen Bereich von Aminaddukten an BBr_3 ($\text{BBr}_3\text{-NMe}_3$ -4.3 ppm¹⁰⁹), $\text{Br}_3\text{B-NEt}_3$ -5.1 ppm¹¹⁰). In $\underline{64} \cdot \text{BBr}_3$ verliert das B-Atom 2 durch die Adduktbildung mit BBr_3 ein Stickstoffatom zur π -Rückkoordination; dies führt erwartungsgemäß zu einer Tieffeldverschiebung. Mit $\delta^{11}\text{B}$ 39.7 ppm liegt das Signal bereits nahe dem Bereich von ca 46-42 ppm, der für Dialkylaminoborane signifikant ist⁴³). Das Boratom 2' erfährt dagegen eine Hochfeldverschiebung um 2.1 ppm gegenüber unkoordiniertem $\underline{64}$.

Beide ^{11}B -chemischen Verschiebungen lassen sich durch negativ induktive Effekte des elektronegativen N-1 Atoms vom Ammonium-Typ aus der B-B und (B-2)-(N-3)-Bindung erklären. Dies bewirkt sowohl für N-1' bzw N-3' und B-2' als auch für (B-2) und (N-3) verstärkte π -Rückbindung, wodurch für

$\delta^1\text{H}$ ppm	$\delta^{13}\text{C}$ ppm	$\delta^{11}\text{B}$ ppm
NCH_2	NCH_2	NCH_3
 64 · BBr ₃	2.69 (s) [1, 3'] 2.75 (s) [4] 2.89 (s) [5] 3.09 ^a [1]	35.3 (1) [3] 36.2 (2) [1, 3'] 43.4 (1) [1] 39.7 (1) ^a [2] 31.6 (1) ^a [2] -5.1 (1) [2]
 64 · 2BBr ₃	c	c 37.2 (1) ^a -5.4 (1)
 64	3.21 (2)	33.7
 68 · BBr ₃	2.86 (s) [3] 2.97 ^a [1] 0.82 ^d	33.8 [3] 41.6 [1] 38.4 (1) ^a -5.2 (1)
 68	2.56 (6) ^b 0.05 (3) ^{b d}	33.8 ^b -6.9 ^d 32.4 ^b

a breit; b CCl₄; c sehr geringe Löslichkeit; d BBr₃-Gruppe.

Tab.10 : Kernresonanzdaten von 64 und 68 sowie ihren BBr₃-Addukten in gesättigter CDCl₃-Lösung.
In eckigen Klammern ist die Zuordnung (S. 94) angegeben

beide B-Atome eine Hochfeldverschiebung im Vergleich zum Erwartungsbereich* erfolgt. $\underline{\underline{64}} \cdot 2\text{BBr}_3$ zeigt für B-2 und B-2' nur ein Resonanzsignal, wodurch belegt ist, daß pro Ring ein BBr_3 koordiniert ist. Seine Hochfeldlage bei 37.2 ppm kann analog $\underline{\underline{64}} \cdot \text{BBr}_3$ durch verstärkte π -Rückbindung der tervalenten N-Atome erklärt werden.

Analog zu $\underline{\underline{64}} \cdot \text{BBr}_3$ erfolgt auch bei $\underline{\underline{68}} \cdot \text{BBr}_3$ eine Verschiebung des ^{11}B -NMR-Signals des dreifach koordinierten Boratoms um 6 ppm zu tieferem Feld.

Die Komplexität der ^{13}C - und ^1H -Spektren der drei Addukte ist bedingt durch die Anwesenheit eines chiralen N-Atoms. Dadurch wird die magnetische Äquivalenz von Molekülteilen¹¹¹⁾ auch im nicht koordinierten Diazaborolidinring von $\underline{\underline{64}} \cdot \text{BBr}_3$ aufgehoben, obwohl eine Einschränkung der Rotation um die B-B-Bindung nicht angenommen werden kann. So resultieren im ^{13}C -NMR-Spektrum von $\underline{\underline{64}} \cdot \text{BBr}_3$ vier Resonanzen für die CH_2 -Kohlenstoffe. Die Resonanz bei 57.6 ppm ordnen wir dem C-Atom 5 zu, da die C-Resonanzen von dimeren Dialkylamino-dihalogenboranen bei tieferem Feld liegen als die Resonanzen der monomeren Verbindungen [z.B. Br_2BNMe_2 42.0 ppm; $(\text{Br}_2\text{BNMe}_2)_2$ 51.85 ppm¹⁰⁷⁾]. Aus diesem Grund ordnen wir auch das Signal bei 43.4 ppm der Methylgruppe am N-1 zu. Auf Grund ähnlicher chemischer Verschiebung im Vergleich mit $\underline{\underline{64}}$ sollten die Signale bei 53.4 und 53.0 ppm zu den C-Atomen 4' und 5' gehören. Das Signal bei 36.2 ppm, dessen Integral durch ein inverse gated Experiment gesichert wurde,

* So erwarteten wir für das B-Atom 2 eine $\delta^{11}\text{B}$ -Resonanz bei ca 50 ppm, wie sie für Dialkyl-bis(dialkylamino)diborane charakteristisch ist⁴³⁾, während das B-Atom 2' eine unveränderte Signallage zeigen sollte.

entspricht den Methylgruppen an den N-Atomen 1' und 3'. Aus dieser Zuordnung folgt zwangsläufig, daß die Resonanzen bei 51.5 ppm zu C-4 und bei 35.3 ppm zu der Methylgruppe am N-Atom 3 gehören. Diese Zuordnung wird gestützt durch analoge Signallagen in $\underline{68}\cdot\text{BBr}_3$. Die für Diazaborolidinringe bei tiefem Feld liegenden Resonanzen bei 57.5 und 41.6 ppm sind den C-Atomen am tetrakoordiniertem N zuzuordnen, während die Resonanzen für die Kohlenstoffe am trivalenten Stickstoff im Vergleich mit Diazaborolidinen (NCH_2 53.7-50.3 ppm, NCH_3 36.3-33.0 ppm⁶⁵⁾) bei relativ hohem Feld liegen.

Ebenso wie auf die ^{13}C -Spektroskopie wirkt sich das chirale N-Atom auch auf die Protonenresonanzspektren¹¹²⁾ aus. So zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von $\underline{64}\cdot\text{BBr}_3$ vier N-Methylsignale. Die bei hohem Feld liegenden Signale bei 2.69 und 2.75 ppm ordnen wir den Methylgruppen des Diazaborolidinringes (ähnliche chemische Verschiebung wie $\underline{64}$) zu, während die Resonanz bei 2.89 ppm zum CH_3 am N-3-Atom gehören sollte. Das Signal bei 3.09 ppm ist durch $^3J_{\text{BH}}$ stark verbreitert. Durch ein Doppelresonanzexperiment $^1\text{H} \left\{ ^{11}\text{B} \right\}$ mit selektiver Entkopplung des ^{11}B -Signals bei -5.1 ppm schärft dieses Signal stark auf. Die Zuordnung zu der Methylgruppe am tetrakoordinierten Stickstoff ist damit eindeutig. Auch das Signal bei 4.47 ppm zeigt im Doppelresonanzexperiment eine Feinstruktur. Durch das Doppelresonanzexperiment wurde also die B-H-Kopplung über drei Bindungen eliminiert, was die Zuordnung zu den H-Atomen am Kohlenstoff 5 sichert (siehe Abb. 20). Durch Tripelresonanzexperimente $^1\text{H} \left\{ ^{11}\text{B}; ^1\text{H} \right\}$ mit Entkopplung des ^{11}B -Signals bei -5.1 ppm sowie der Protonen bei 4.47 ppm,

vereinfacht sich das Multiplett bei 3.54 ppm zu einem Dublett (J 7.4 Hz). Eine analoge Messung mit Entkopplung der Protonen bei 3.54 ppm reduziert das Multiplett bei 4.47 ppm ebenfalls zu einem Dublett (J 12.6 Hz). Bei 3.54 ppm liegt also die Resonanzfrequenz für die Protonen des C-Atoms 4. Die Wasserstoffe der CH_2 -Gruppen in 5-Stellung sind benachbart zu einem chiralen Zentrum, wodurch für die Protonen keine magnetische Äquivalenz mehr gegeben ist¹¹²⁾. Es sollte ein AB-System resultieren. Die äußeren Linien des Spinsystems werden aber sehr klein, da die Größenordnungen der Kopplungskonstanten $^2J_{\text{HH}}$ und der Verschiebungsdifferenzen ähnlich sein sollten¹¹¹⁾. Sie werden daher nicht beobachtet. Eine analoge Überlegung gilt für die Wasserstoffe am C-4-Atom. Für die nichtäquivalenten H-Atome an C-4' und C-5' resultiert ein Multiplett bei 3.17 ppm.

Die Zuordnung der Protonenresonanzen für $\underline{68}\cdot\text{BBr}_3$ ist trivial. Die sehr breiten Signale bei jeweils tiefem Feld sind der CH_2 - und CH_3 -Gruppe am tetrakoordinierten Stickstoff zuzuordnen. Überraschend ist, daß die Resonanz dieser CH_2 -Gruppe verglichen mit $\underline{64}\cdot\text{BBr}_3$ bei hohem Feld liegt. Auch die Lage des Bormethylsignals bei 0.82 ppm ist erstaunlich. Die Resonanz liegt für Methylaminoborane bei extrem tiefem Feld. Verbunden mit der bei 38.4 ppm liegenden Borresonanz zeigt sich bei $\underline{68}\cdot\text{BBr}_3$ ein stark abweichendes Verhalten von den sonst gut zu korrelierenden ^{11}B - und ^1H -Werten von Methylboranen¹¹³⁾.

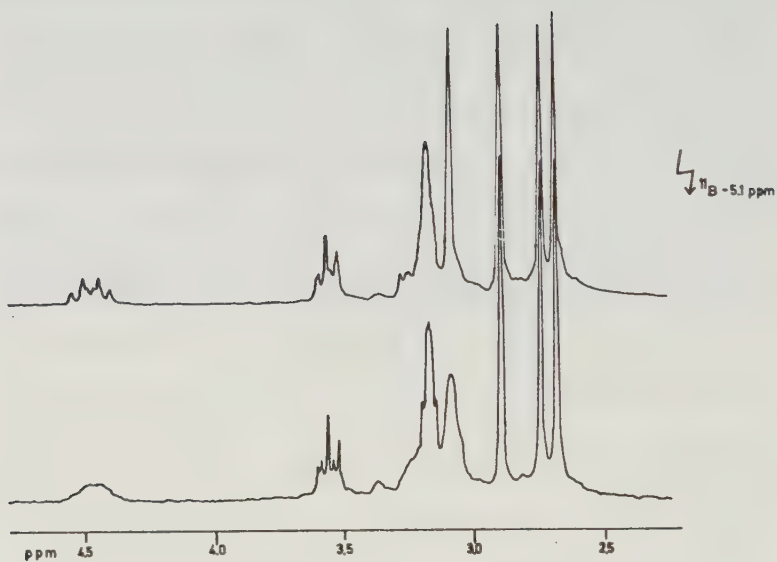


Abb. 20 Protonenresonanzspektrum von $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{BBr}_3$ in CDCl_3 mit und ohne Entkopplung des ^{11}B -Signals bei -5.1 ppm.

2.2.4.2.2.2 Massenspektren

Im Massenspektrum von $\underline{64}\text{Br}_3$ dominiert bei 70 eV als Basispeak $[\underline{64}]^+$ sowie seine Abbauprodukte. Bei höheren Massenzahlen kann $[\text{M-Br}]^+$ sowie M^+ mit der geforderten Isotopenverteilung (siehe Abb. 21) nachgewiesen werden. Ebenfalls kann $[\text{BBr}_3]^+$ sowie $[\text{BBr}_2]^+$ zugeordnet werden. Bei Temperaturen ab 100°C erhöht sich rapide der Anteil an $[\text{BBr}_3]^+$ sowie die Anzahl der Abbauprodukte, so daß eine beginnende Zersetzung angenommen werden muß.

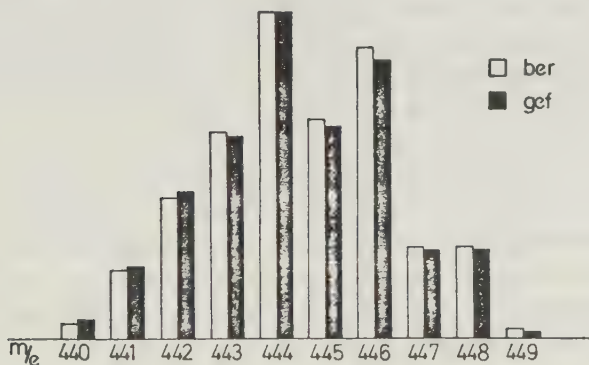


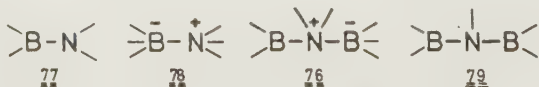
Abb. 21 Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von $[\underline{64}\text{Br}_3]^+$ bei 20 eV Ionisierungsenergie.

Nach dem bisherigen Stand der Untersuchungen nehmen wir sterische Effekte als Ursache der Adduktbildung an. So sollte die geringere Beweglichkeit von Molekülteilen in Fünfringsystemen im Gegensatz zu offenkettigen Verbindungen die Spaltung der B-N-Bindung verhindern. Da die Bearbeitung dieses Themas aber zu weit von der Aufgabenstellung entfernt liegt, wurde auf weitere Untersuchungen verzichtet.

2.2.4.2.3 Perspektiven

Zuerst stellt sich die Frage, ob neben dem Diazaborolidin-System und dem 1,3,2-Trimethyl-1,3,4,5,2-tetrazaborolen¹⁰⁶⁾ auch andere B-N-Fünfringe (z.B. Triazadiborolidine) stabile Addukte ergeben. Zudem müßte überprüft werden, ob auch sechs- und siebengliedrige B-N-Heterocyclen analog zu den Fünfringen reagieren. Umsetzungen mit 1,3,2-Diazaborinen und 1,3,2-Diazaborepinen sollten dazu beitragen, sterische Einflüsse auszuloten. Durch Variation der Lewis-Säure (z.B. BH_3 , BF_3 , BCl_3 , AlCl_3 , SnCl_4 u.a.)* sollten weitere Erkenntnisse über die Reaktivität der B-N-Bindung zu erhalten sein.

Der Einsatz gepulster FT-NMR-Geräte erlaubt im Gegensatz zur CW-NMR-Spektroskopie trotz der oft geringen Löslichkeit der Addukte eine Konstitutionsermittlung. Die spektroskopische Untersuchung der Addukte, die als Addukte von Aminoboranen an BX_3 -Verbindungen dem Strukturtyp 76 entsprechen, sollte interessante Ergebnisse, vor allem im Vergleich mit Aminoboranen 77, Amin-Boran-Addukten 78 und Diborylaminen 79 ergeben.



* Vorversuche zeigten, daß auch BH_3 und SnCl_4 mit 64 stabile Addukte ergeben. K. Anton¹⁷⁶⁾ isolierte inzwischen auch das BCl_3 -Addukt von 1,2,3-Trimethyl-1,3,2-diazaborolidin.

2.2.4.3 Darstellung eines polycyclischen Ringsystems mit B_2N_4 -Einheit

Die Umsetzungen von Diboran(4)-Verbindungen mit zwei Molen einer bifunktionellen Verbindung, etwa $HXCH_2CH_2XH$ ($X = O; S; NR$) (siehe S. 51) führen nur zu einem der beiden möglichen Isomeren. Dementsprechend könnte die Umsetzung des tetrafunktionellen 1,4,8,11-Tetrazacyclotetradecans 74 mit $B_2(NMe_2)_4$ eines der Isomeren 73a und 73b liefern, oder zu einem Isomerengemisch führen, das im Verhältnis 1:1 anfallen würde, wenn keines der Produkte kinetisch oder thermodynamisch bevorzugt ist.

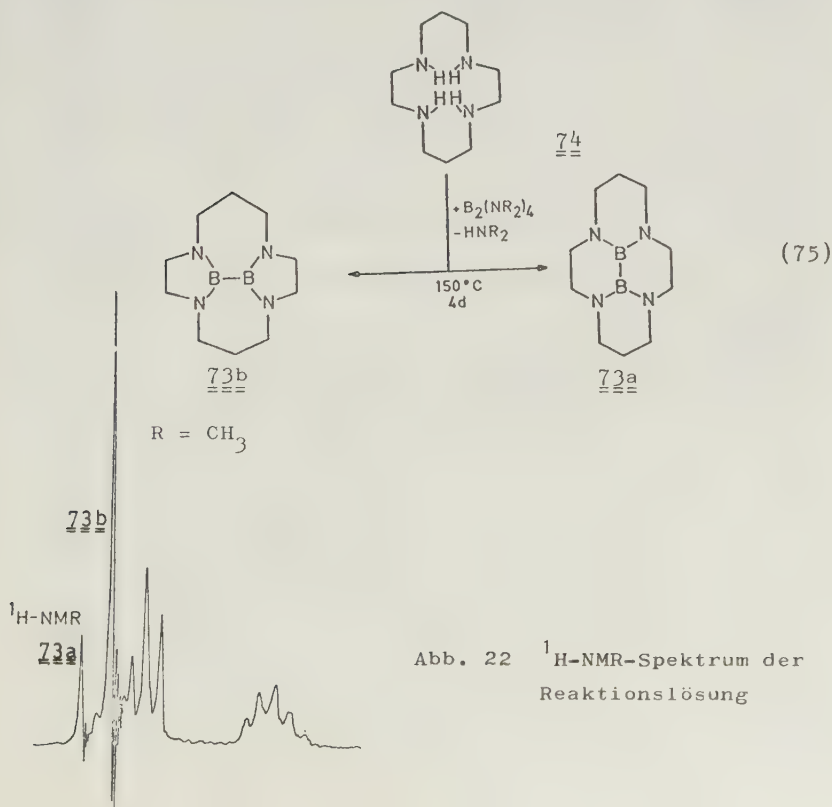
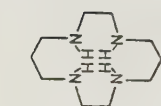


Abb. 22 ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung



74a

2.64 (2) S

2.71 (2) T
 $J_{\text{HCH}}^{5.3}$

1.69 (1) Q
 $J_{\text{HCH}}^{5.2}$

2.06 (1)^a



72a

3.19 S

3.00 T
 $J_{\text{HCH}}^{5.5}$

2.0

55.2
 $J_{\text{CH}}^{137.0}$

52.8
 $J_{\text{CH}}^{138.0}$

30.2

30.5
 $h_{1/2}$ 77 Hz

25



72b

3.05 (2) S

2.83 (2) T
 $J_{\text{HCH}}^{5.6}$

2.04 (1) Q
 $J_{\text{HCH}}^{5.4}$

51.2
 $J_{\text{CH}}^{133.2}$

45.4
 $J_{\text{CH}}^{133.2}$

27.2
 $J_{\text{CH}}^{126.5}$

30.5
 $h_{1/2}$ 77 Hz

75

$\delta^1\text{H}$

$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$

$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$

$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$

NH

$\delta^{13}\text{C}$

$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$

$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$

$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$

$\delta^{11}\text{B}$

% Anteil am
Reaktionsgemisch

a Chem. Verschiebung konzentrationsabhängig

Tab. 11 Chem. Verschiebungen (in ppm) von 72a, 72b und 74 in CDCl_3 , Kopplungskonstanten in Hz, Kopplungskonstanten (^{13}C - und ^1H -NMR) ± 0.5 Hz.

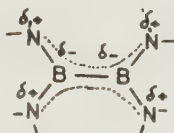
Die Durchführung der Reaktion (75) ergibt ein 3:1-Gemisch der beiden Isomeren (siehe Abb.22). Durch fraktionierte Sublimation und Umkristallisieren aus Pentan konnte das Hauptprodukt rein isoliert werden. Es erwies sich auf Grund der NMR-Spektren als das Isomere 73b, d.h. wiederum wird das Isomere mit der Fünfringeinheit bevorzugt gebildet. Die Zuordnung der Protonenresonanzen ist durch Kopplung und Integration gesichert. Die Strukturzuordnung folgt aus einem Vergleich mit δ -Werten für Diazadiborine und Diazaborolidine; sie sind in Tab.9 (siehe S. 91) aufgelistet. Für die Zuordnung erwiesen sich vor allem die ^{13}C -Werte als aussagekräftig.

Das ^{13}C -Signal für die $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ -Gruppe bei 51.2 ppm kann einem fünfgliedrigen Ringsystem zugeordnet werden, während der Wert von 55.2 ppm, wie der Vergleich mit 65a und 65b lehrt, charakteristisch für Diazadiborin-Ringe ist. Exocyclisch an Ringsysteme gebundene C-haltige Gruppen werden im Vergleich mit offenkettigen Verbindungen in ihren Resonanzlagen zu höheren Feldstärken verschoben. Dieser Effekt ist für an Fünfringe gebundene Substituenten am größten, bei sechs- und siebengliedrigen Ringen geringer⁶⁵). Daher ordnen wir die Resonanz bei 45.4 ppm einer an einen fünfgliedrigen Ring gebundenen CH_2 -Gruppierung zu. Das Signal bei 52.8 ppm rührt hingegen von einer CH_2 -Gruppe her, die sechsringgebunden vorliegt. Die Resonanzen der $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ -Gruppe differieren in den beiden Isomeren um ca. 3 ppm. Die bei höherem Feld liegende Resonanz ist dabei dem sieben-gliedrigen Ringsystem, die bei tieferem Feld dem Sechsring

zuzuordnen. Es gilt nämlich, daß in Siebenringen die Resonanzen eines bestimmten Strukturelements bei höherem Feld liegen als in Sechsringen¹¹⁴). Aus dieser Interpretation der ^{13}C -Werte folgt, daß 73b zu 75% und 73a zu 25% bei der Reaktion (75) gebildet werden.

Das Signal bei 3.19 ppm ist trotz seiner Tieffeldlage einem Diazadiborin zuzuordnen, obwohl sein δ -Wert eher einem Diazaborolidin entspricht.

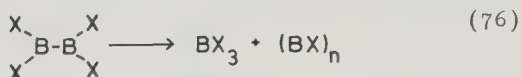
Bemerkenswert ist die Hochfeldverschiebung der ^{11}B -Resonanz in 73 auf 30.5 ppm im Vergleich zu $\text{B}_2(\text{NR}_2)_4$. Dieser Wert liegt nahe bei der Resonanz von $\text{B}_2(\text{NH-NMe}_2)_4$ (28.5 ppm)⁶⁹), für das ein planares B_2N_4 -Gerüst auf Grund von Wasserstoffbrückenbindungen angenommen wird. Es ist daher anzunehmen, daß in 73a und 73b ebenfalls ein weitgehend planares B_2N_4 -gerüst vorliegt, wodurch eine Delokalisierung der freien Elektronenpaare auch über die B-B-Bindung möglich wäre. Es wäre interessant festzustellen, ob diese Konformation zu einer längeren B-B-Bindung im Vergleich zu B,B'-Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)⁴⁹) führt⁵²).



Im Massenspektrum von 73b ist bei 70 eV Ionisierungsenergie $(\text{M}-1)^+$ der Basispeak. Das Molekül stabilisiert in außergewöhnlichem Maße Ladungen wie das Auftreten von M^+ , M^{2+} , M^{3+} und sogar M^{4+} sowie $(\text{M}-1)^{2+}$ und $(\text{M}-1)^{3+}$ beweist. Die Fragmentierung erfolgt erwartungsgemäß durch Abspaltung von Ethen und Propen.

3 Stabilisierung von Diboran(⁴)-Verbindungen durch sterisch anspruchsvolle Substituenten

Die Chemie von Diboran(4)-Verbindungen ist geprägt von der charakteristischen Redoxdisproportionierung (76), die zu Boranderivaten und Polyborverbindungen führt.



Elektronenlieferende Substituenten X erschweren die Zersetzung nach (76) und erhöhen die Stabilität von Diboran(4)-Derivaten, wie die Reihe B_2Cl_4 (20°C)¹¹⁵⁾¹¹⁷⁾, B_2F_4 (25°C sehr langsam)¹¹⁶⁾, $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ (130°C)¹¹⁸⁾ und $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ ¹⁰²⁾ ($>200^\circ\text{C}$) belegt. Analoges gilt für die Reihe der Methylidiborane(4) $\text{B}_2\text{Me}_{4-n}\text{X}_n$. So ist das B_2Me_4 unbekannt¹¹⁹⁾, $\text{Me}_2\text{B}_2\text{Cl}_2$ zersetzt sich ab -20°C ¹²⁰⁾ und $\text{Me}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$ erst ab 150°C ⁶³⁾. Diese Beispiele zeigen, daß Diboran(4)-Derivate mit abnehmender Elektrophilie der Boratome an Stabilität gewinnen. Dies läßt als einleitenden Schritt der Redoxdisproportionierung eine intra- oder intermolekulare Addition eines nucleophilen Substituenten der Diborverbindung an ein Boratom erwarten (2.1.1.3.1, 2.1.2.7). Durch sperrige Substituenten sollte dieser Additionsschritt kinetisch gehemmt werden*.

Die berichtete höhere thermische Stabilität des 1,2-Di-n-butyl-1,2-bis(dimethylamino)-diboran(4) im Vergleich mit 1,2-Diethyl-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) ist ein Hinweis auf die Richtigkeit dieser Überlegung¹²²⁾. Zudem wird der nucleophile Angriff auf ein B-Atom sterisch kontrolliert. So zeigen z.B. Tetrakis(dialkylamino)diboran(4)-Verbindungen mit steigender Größe der Alkylgruppen eine deutlich geringere Reaktionsbereitschaft gegen Wasser⁸²⁾⁸⁴⁾.

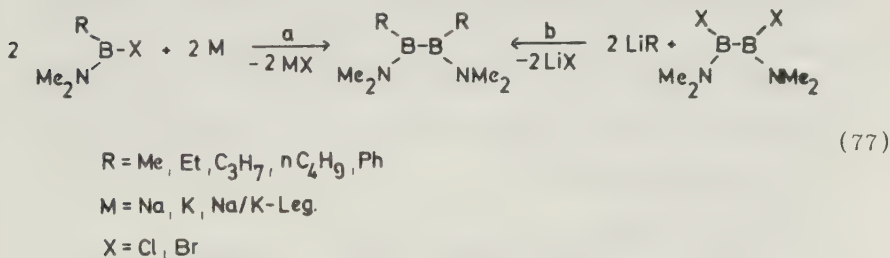
* Die hohe thermische Stabilität von $\text{B}_2(\text{NR}_2)_4$ ist deshalb sicher nicht nur unter elektronischen, sondern auch unter sterischen Gesichtspunkten zu betrachten.

Es schien daher aussichtsreich, bisher als instabil beschriebene Dialkyldiboran(4)-Verbindungen $R_{4-n}B_2X_n$ mit Substituenten $X = \text{Halogen, Alkoxy, Alkylthio und Alkyl}$ durch die sehr sperrige tert.-Butyl-Gruppe kinetisch gegen Disproportionierung zu stabilisieren.

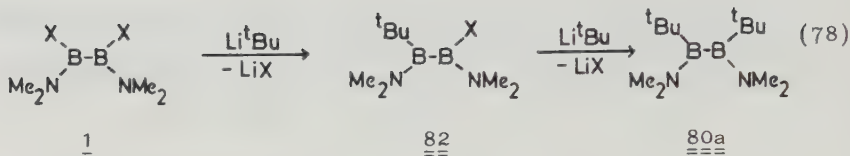
3.1 Bis(dialkylamino)diboran(4)-Verbindungen

3.1.1 Bis(tert.-butyl)-bis(dialkylamino)diborane(4)

Bis(dialkylamino)dialkyldiborane(4) sind über die Reduktion von Alkyl(dialkylamino)borhalogeniden mit Metallen³³⁾²²⁾ bzw. durch die Alkylierung von Dihalogen-bis(dialkylamino)-diboranen(4)¹²³⁾ darstellbar.



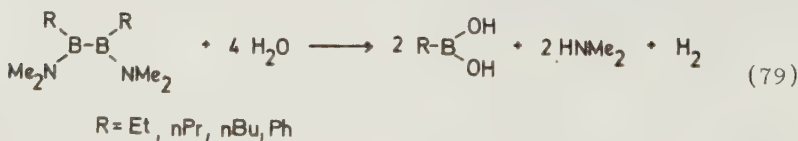
In Analogie zu Reaktion (77b) erhält man auch Bis(tert.-butyl)-bis(dimethylamino)diboran(4) 80a gemäß (78). Dabei fällt 80a in einer Ausbeute $> 80\%$ an, wenn ein geringer Überschuß an Li^tBu eingesetzt und mindestens 2d unter Rückfluß gehalten wird. Der zweite Alkylierungsschritt erfolgt wesentlich langsamer als der erste, denn nach kurzem Erhitzen lassen sich die Monoalkylierungsprodukte 82 nachweisen. Dies ist auf die sterische Hinderung des zweiten Additionsschrittes durch die benachbarte ^tBu -Gruppe zurückzuführen.



X= Cl a ; Br b

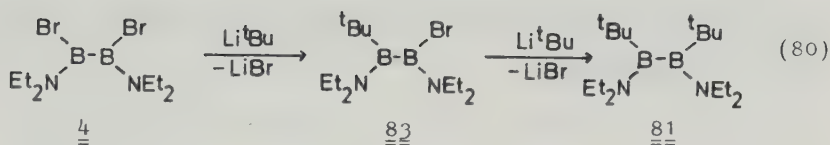
Die Einführung der tert.-Butyl-Gruppe in Borane ist u.U. mit einer Isomerisierung der tert.-Butyl-Gruppe verbunden¹²⁴⁾¹²⁶⁾. Bei den Umsetzungen nach (78) ist jedoch keine Isomerisierung feststellbar.

80a, eine farblose Flüssigkeit, besitzt eine bemerkenswerte hydrolytische Stabilität. Während Dialkyl-bis(dimethylamino)-diboran(4)-Verbindungen von Wasser unter Spaltung der B-B-Bindung gemäß (79) abgebaut werden²²⁾³³⁾, hydrolysiert 80a nicht bei eintägigem Kochen unter Rückfluß in THF oder in einem Monat bei RT. Der nucleophile Angriff von H₂O auf die Bor-Atome in 80a ist durch die sperrigen Substituenten praktisch unterbunden*.



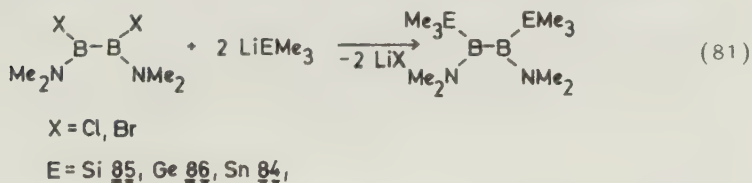
Unter diesem Aspekt wird auch verständlich, weshalb die Darstellung von sym. Bis(tert.-butyl)-bis(diethylamino)diboran(4) 81 schwierig ist und unbefriedigend verläuft. Durch die ^tBu- und Et₂N-Gruppe bedingt, erfolgt die Alkylierung von 83 sehr langsam und führt daher zu 81 in schlechter Ausbeute. Zudem mißlingt die saubere Abtrennung von 83 aus 81.

* Die extrem geringe Reaktivität von 80a mit nucleophilen Agentien läßt sich zur Reinigung von 80a heranziehen.



3.1.2 Bis(trimethylstannyl)-bis(dimethylamino)diboran(4)

Die zu Bis(tert.-butyl)-bis(dimethylamino)diboran(4) 80a gruppenhomologen Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{NMe}_2)_2\text{B}_2$, 85, und $(\text{Me}_3\text{Ge})_2(\text{NMe}_2)_2\text{B}_2$, 86, erhielt R.Schwerthöffer¹²⁷⁾ in geringer Menge bei der Coreduktion von Bis(dimethylamino)borhalogeniden mit Trimethylchlorsilan bzw Trimethylchlorgerman. Da 80a nach Reaktion (78) ohne Schwierigkeiten zugänglich ist, war zu erwarten, daß 85 und 86 gemäß (81) darstellbar sein sollten. In der Tat gelang W.Biffar¹²⁸⁾ die Silylierung von 1a zu 85 in guten Ausbeuten und analog verläuft auch die Darstellung des bisher unbekannten Bis(trimethylstannyl)-bis(dimethylamino)diborans(4), 84, in 70% Ausbeute.



84 bildet sich besonders bereitwillig. Dies mag z.T. auf die stärkere Nucleophilie von Me_3Sn^- zurückzuführen sein, sicher aber auch auf die sterische Entlastung der Zwischenstufen durch die längere B-Sn- im Vergleich zur B-C-Bindung.

3.2 1,2-Bis(tert.-butyl)diboran(4)-Verbindungen

3.2.1 Vorbemerkungen

Beständige Dialkyldiboran(4)-Verbindungen sind bisher nur in Form von Bis(dimethylamino)-Derivaten bekannt¹⁰¹⁾¹³⁰⁾. Versuche, die Aminogruppen zu substituieren, führten zu Boran(3)-Verbindungen.

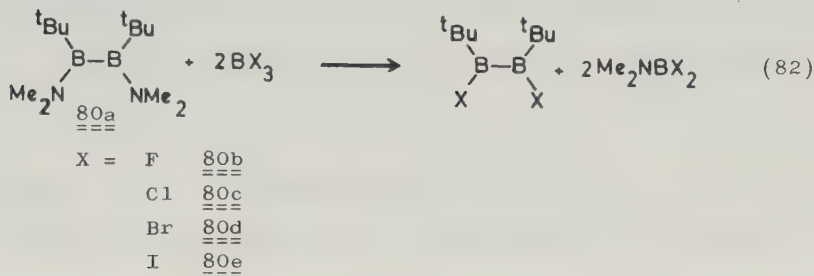
Brotherton et.al.²²⁾ versuchten, $\text{Et}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$ mit BF_3 zu fluorieren. Sie erhielten dabei nur EtBF_2 und F_2BNMe_2 . Auch die Versuche von Nöth und Fritz³³⁾ zur Einführung von RO- und RS-Gruppen bzw Halogenen lieferten nur Boran(3)-Derivate.

Aus diesen vergeblichen Versuchen zur Darstellung von $\text{R}_2\text{B}_2\text{X}_2$ wurde der Schluß gezogen, daß Dialkyldiboran(4)-Verbindungen bei RT nur stabil sind¹⁰¹⁾¹³⁰⁾, wenn die B-Atome über die Aminogruppen durch BN- π -Bindung genügend Elektronendichte erhalten, um die Redoxdisproportionierung gemäß (76) zu verhindern. Diese Folgerung wurde durch Arbeiten von Timms¹²⁰⁾ bestätigt, der durch Cokondensation von Cu-Atomen mit MeBCl_2 auf eine mit flüssigem N_2 gekühlte Oberfläche MeClB-BClMe darstellen konnte, eine Verbindung, die nur bei Temperaturen unter -20°C beständig ist. Versuche, auf diesem Weg $\text{Me}_2\text{B}_2\text{Br}_2$ und Me_4B_2 darzustellen, blieben bisher erfolglos¹³²⁾.

3.2.2 Bis(tert.-butyl)dihalogen-diborane(4)

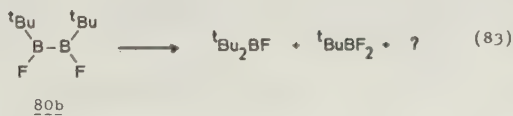
Die gebräuchlichste Methode, Bor-Halogen-Verbindungen aus Aminoboranen darzustellen, bedient sich der Umsetzung von Bor-Stickstoff-Verbindungen mit Bortrihalogeniden. Nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus wird die Aminogruppe durch ein Halogenatom substituiert. Die Umsetzung von

80a mit BX_3 -Verbindungen (F; Cl; Br; I) sollte gemäß (82) zu den korrespondierenden Bis(tert.-butyl)dihalogendiborane(n)(4) führen.



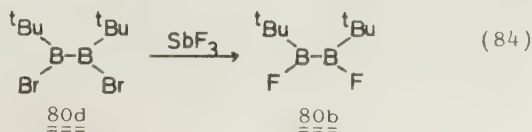
Nach (82) erhält man aber nur mit BCl_3 und BBr_3 die Dibordihalogenide 80c und 80d, während die Darstellung der Fluor- und der Iod-Verbindung nicht gelingt.

Bei der Umsetzung von 80a mit gasförmigem BF_3 im Molverhältnis 1:2 erfolgt kaum Reaktion, wie 91% zurückgewonnenes 80a belegt. Wird BF_3 bei 40–50°C durch eine Lösung von 80a in Hexan geleitet, kann der Austausch der Dimethylamino-gruppen erzwungen werden, wie die Isolierung von $(\text{F}_2\text{BNMe}_2)_2$ beweist. Doch ist 80b unter diesen Bedingungen nicht stabil, da nur tBu_2BF und tBuBF_2 NMR-spektroskopisch¹³⁴⁾ nachgewiesen werden können.

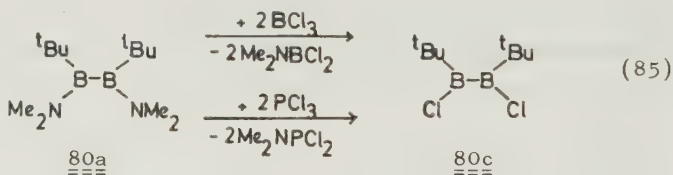


Weitere Signale mit geringerem relativen Anteil im ^{11}B -NMR-Spektrum [$\delta^{11}\text{B}$ 38.6 ppm (D) $J_{\text{BF}} 74$ Hz; $\delta^{11}\text{B}$ 62.9 ppm (S)(breit)] lassen sich nicht zuordnen.

B_2F_4 erhält man durch Halogenaustausch zwischen B_2Cl_4 und SbF_3 ²¹⁾¹³³⁾. Analog sollte die Fluorierung von 80d mit Antimontrifluorid erfolgen.



Trotz schonender Reaktionsbedingungen (Temp. $< -30^{\circ}\text{C}$) wird ^{11}B -NMR-spektroskopisch nur $^t\text{BuBF}_2$ nachgewiesen. Weitere Produkte ($\delta^{11}\text{B}$ 58.0 ppm, nicht aufgelöstes Triplet; 28.2 ppm Singulett) waren nicht sicher zu charakterisieren. Wahrscheinlich zersetzt sich das Fluorid 80b ziemlich schnell, und es muß eine schonendere, bei tiefer Temperatur ablaufende Reaktion gefunden werden. 80c ist in befriedigender Ausbeute (49%) aus BCl_3 und 80a zugänglich. Es bildet sich aber auch aus 80a und PCl_3 , wie in einem NMR-Versuch festgestellt wurde.



80c, das farblose Kristalle bildet, ist extrem oxidations- und hydrolyseempfindlich. Bei Luftkontakt entzündet es sofort und verbrennt mit grüner Flamme. Bei RT zersetzt sich 80c in CDCl_3 -Lösung mit einer Halbwertszeit von 2h. Nach Abb.23 folgt die Zersetzung einem Zeitgesetz 1.Ordnung. Das ^{11}B -NMR-Signal bei 84.8 ppm (80c) nimmt während der Thermolyse laufend ab, dagegen nehmen Signale bei 64.8 (4) und 77.6 (1) ppm an Intensität zu. Die chemischen Verschiebungen der neuen Signale belegen die Bildung von $^t\text{BuBCl}_2$ und $^t\text{Bu}_2\text{BCl}$ ¹³⁴). Zur starken Verbreiterung des Signals bei 77.6 ppm trägt evtl. eine weitere borhaltige Spezies bei.

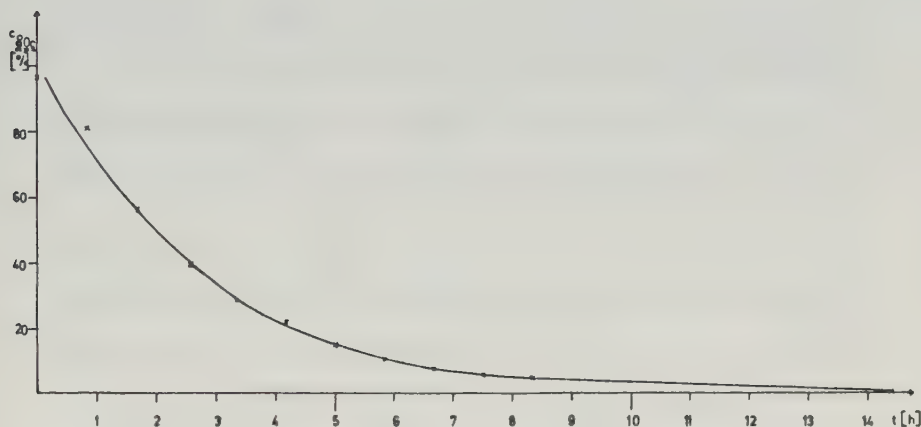
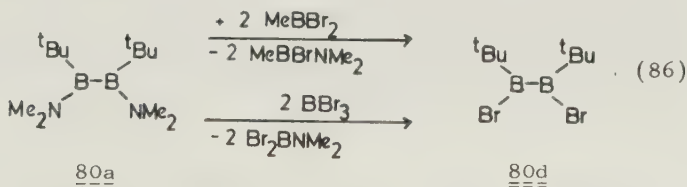


Abb. 23 Zersetzung von 80c bei RT in CDCl_3

Auch 1,2-Bis(tert.-butyl)-1,2-dibromdiboran(4) 80d ist nach (82) aus 80a und BBr_3 darstellbar. Die Abtrennung von entstehendem Me_2NBBR_2 ist mit größeren Substanzverlusten verbunden. Günstiger ist die Bromierung von 80a mit MeBBR_2 , da MeBBRNMe_2 flüchtiger als $\text{Me}_2\text{NBBR}_2^*$ und damit leichter abtrennbar ist.



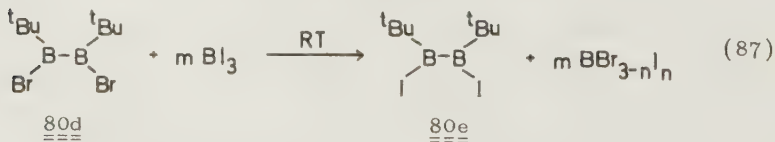
80d ist eine farblose, oxidations- und hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Sie raucht an Luft sehr stark, entzündet sich aber nicht. Thermisch ist sie stabiler als 80c: nach 24h bei RT in CH_2Cl_2 liegen 84% 80d unverändert vor. Erst bei Erwärmen auf 50°C erfolgt im Laufe von 24h vollständige Zer-

* Me_2NBBR_2 Sdp. $54^\circ\text{C}/10 \text{ Torr}^{129)$; $\text{MeB(NMe}_2\text{)Br}$ Sdp. $45^\circ\text{C}/44 \text{ Torr}^{121)$

setzung. Es entstehen dabei $t\text{Bu}_2\text{BBr}$ ($\delta^{11}\text{B}$ 81.5 (2) ppm, $\delta^1\text{H}$ 1.17 ppm) und $t\text{BuBBr}_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ 68.0 (1) ppm, $\delta^1\text{H}$ 1.12 ppm)¹³⁴). Ein weiteres Signal im ^{11}B - (76.4 (1) ppm) sowie im ^1H -NMR-Spektrum (1.23 ppm) kann bisher nicht zugeordnet werden.

Die Darstellung von 1,2-Bis(tert.-butyl)-1,2-diioddiboran(4) 80e analog zu (85) und (86) scheiterte. Unterhalb RT beobachtet man die Bildung eines Niederschlags, der als Addukt von BI_3 an 80a anzusehen ist. Bei 25°C löst sich der Niederschlag unter Rückbildung der Edukte auf. Dreitägiges Rückflußkochen in Pentan erzwingt die Reaktion, wie ^{11}B -NMR-Signale bei 89.4 ppm (80e) und 4.4 ppm (Me_2NBI_2)⁶⁹) belegen. Aber 80e liegt nur in geringen Mengen im Reaktionsgemisch vor, solange Edukte vorhanden sind. Es ist unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil und zerfällt wie 80c und 80d in $t\text{Bu}_2\text{BI}$ ($\delta^{11}\text{B}$ 85.6 ppm)¹³⁴), $t\text{BuBI}_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ 52.7 ppm) sowie weiteren Verbindungen ($\delta^{11}\text{B}$ 75.8 / Schulter bei 77.8 ppm) unbekannter Zusammensetzung.

Leicht darstellbar ist 80e aber nach (87), die der Synthese von B_2Br_4 aus B_2Cl_4 und BBr_3 ¹³⁵) entspricht.



Bei dem Versuch, 80e destillativ zu isolieren, zersetzte es sich zum Teil in die zuvor beschriebenen Verbindungen. Zudem konnten BI_3 und BBrI_2 nicht vollständig abgetrennt werden. Daher besaß 80e nur einen Anteil von 70% im Destillat.

80e* zersetzt sich in CDCl_3 -Lösung bei 30°C im Laufe von 16h vollständig, und zeigt damit eine geringere thermische Stabilität als 80d. Es entstehen dabei die Produkte, die auch bei der Umsetzung von 80a mit BI_3 beobachtet werden. Unter Lichteinwirkung wird Iod frei, erkenntlich an seiner intensiv violetten Farbe. Im Dunkeln verschwindet die violette Farbe langsam. Dies läßt auf eine Oxidation der B-B-Bindung durch das elementare Iod schließen.

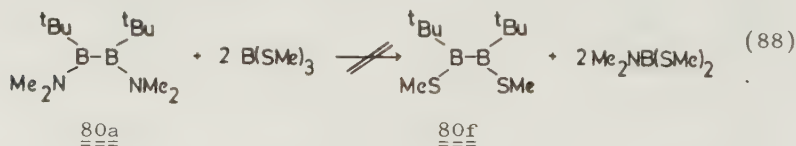
Die Acidität der Bortrihalogenide steigt in der Reihe $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3 < \text{BI}_3$. Trotzdem sind bei den Umsetzungen von 80a mit BCl_3 und BBr_3 nur die Diborverbindungen 80c und 80d zu gewinnen. Mit BF_3 und BI_3 erfolgt erst bei verschärften Bedingungen ein $\text{R}_2\text{N/X}$ -Austausch, begleitet von einer Zersetzung der gebildeten Diborverbindungen. Für die Umsetzung mit BF_3 ist anzunehmen, daß die relativ geringe Acidität seines Boratoms nicht genügt, um den Additionsschritt an dem N-Atomen von 80a, die bedingt durch starke B-N- π -Rückbindung nur noch schwach basischen Charakter besitzen, einzuleiten. Fehlende Adduktbildung ist hierfür ein Indiz. Andererseits ist BI_3 in der Reihe der Bortrihalogenide die stärkste Lewissäure und bildet auch mit 80a, analog zu BCl_3 und BBr_3 , bei tiefer Temperatur ein Addukt, obschon es sterisch anspruchsvoller als BF_3 ist. Hieraus folgt, daß die Säure-Base-Wechselwirkung sterische Effekte u.U. überspielen kann. Jedoch wird der $\text{R}_2\text{N/I}$ -Austausch unterbunden, da Tetra-koordination an beiden B-Atomen sterisch offenbar nicht mehr

* Da ein Einfluß der Verunreinigungen nicht auszuschließen ist, sind diese Beobachtungen nur begrenzt aussagekräftig.

möglich ist.

3.2.3 Bis(methylthio)- und Dimethoxy-bis(tert.-butyl)diborane(4)

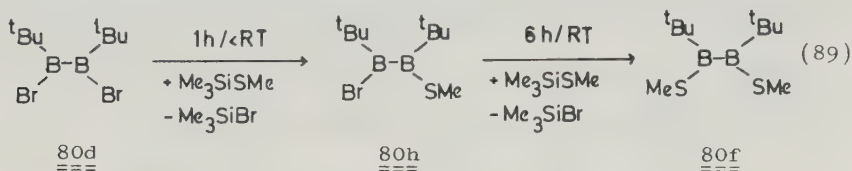
Bisher ist noch kein Dialkyldiboran(4)-Derivat mit Substituenten aus der 6.Hauptgruppe bekannt. Wie bereits erwähnt führten Versuche, Dialkyldialkoxydiborane(4) zu synthetisieren, nur zu Bor(III)-Verbindungen³³⁾. Daher wurden Verbindungen des Typs $R_2B_2(OR)_2$ als bei RT instabile Verbindungen angesehen¹³⁰⁾. Gleiches gilt für Dialkyldi(alkylthio)diboran(4)-Verbindungen³³⁾. Es wurde nun versucht die tert.-Butylgruppe zur Stabilisierung heranzuziehen. Die Darstellung von Bis(tert.-butyl)-bis(methylthio)diboran(4) 80f aus 80a und $B(SMe)_3$ gelang jedoch nicht.



Trotz dreitägigen Erwärms von 80a mit $B(SMe)_3$ auf $60^\circ C$ erfolgte keine Reaktion. Dies ist nach den gewonnenen Erfahrungen bei den Umsetzungen von 80a mit BX_3 -Verbindungen ($X = F; Cl; Br; I$) nicht verwunderlich, denn $B(SMe)_3$ ist weniger lewisacid als die Halogenide und zusätzlich durch die voluminösen SMe -Gruppen auch ein sterisch anspruchsvolles Molekül. Beide Faktoren wirken dem gewünschten Ligandenaustausch entgegen.

Eine erfolgversprechende Synthese muß also sowohl sterische als auch elektronische Faktoren der Ausgangsverbindungen be-

rücksichtigen. Diese sind bei der Silthianspaltung von Me_3SiSMe mit $\underline{80d}$ zu $\underline{80f}$ gemäß (89) gegeben. $\underline{80h}$ tritt dabei als Zwischenprodukt auf ($^1\text{H-NMR}$). Die zweite Silthianspaltung von $\underline{80h}$ zu $\underline{80f}$ verläuft langsamer; was unter Berücksichtigung der sterischen Verhältnisse verständlich ist.



$\underline{80f}$, eine farblose Flüssigkeit, fällt in 74% Ausbeute an. Bei der Destillation zersetzt sich $\underline{80f}$ nicht. Auch eintägiges Erhitzen auf 60°C in C_6D_6 übersteht $\underline{80f}$ laut NMR-Spektroskopie unverändert. Erst bei 120°C zerfällt $\underline{80f}$ im Laufe von 4,5 h gemäß (90), wobei tBu_2BSMe und $\text{tBuB}(\text{SMe})_2$ im Verhältnis 2:2:1 anfallen. An dem $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal des tBu_2BSMe ¹³⁾ bei 76.6 ppm wird noch eine Schulter bei 75 ppm beobachtet. Dieses Signal kann nicht zugeordnet werden.

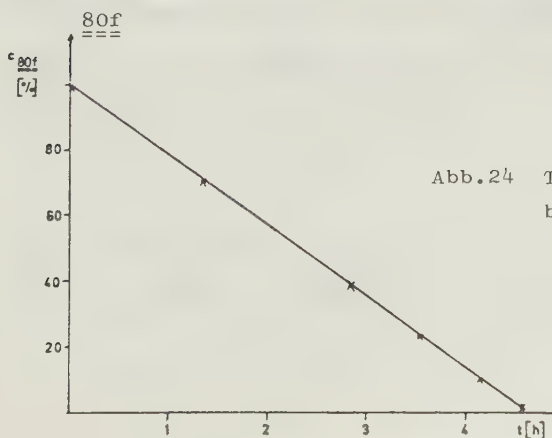
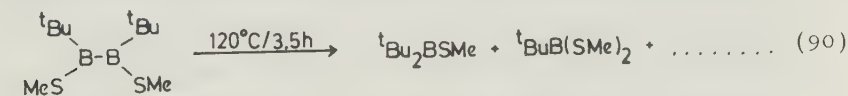
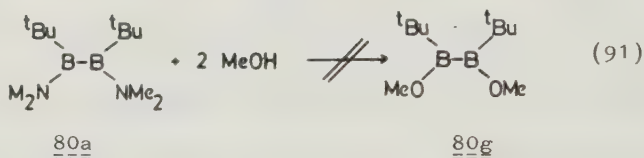


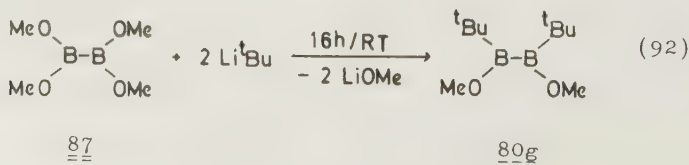
Abb. 24 Thermolyse von $\underline{80f}$ bei 120°C in C_6D_6

Den Verlauf der Thermolyse zeigt Abb.24 an Hand der Integration der ^{11}B -NMR-Signal-Intensität. Auf ihr ist eine angenähert lineare Abnahme der Konzentration von 80f und damit eine Halbwertszeit von 140 min zu erkennen.

80a eignet sich auch nicht als Ausgangssystem zur Darstellung von Bis(tert.-butyl)dimethoxydiboran(4), da Methanol in CH_2Cl_2 -Lösung auch bei dreitägigem Erhitzen unter Rückflußbedingungen 80a nicht solvolysiert.



Der Grund für die Solvolyseresistenz (H_2O , ROH) liegt in der sterischen Abschirmung der B-Atome, die den nucleophilen Angriff nicht erlauben. So zeigen auch B, B'-Bis(1,3,2-diazaborolidin-2-yl)-Derivate mit sperrigen Alkylgruppen an den N-Atomen hohe hydrolytische Stabilität, die von den Autoren ebenfalls auf sterische Hinderung zurückgeführt wird⁸²⁾⁸⁴⁾. Als alternativer Syntheseweg von 80g bietet sich Alkylierung von $\text{B}_2(\text{OR})_4$ an, der bei Alkoxyboranen¹³⁶⁾¹⁵⁵⁾ in guten Ausbeuten zu Alkylboranen führt. In der Tat läßt sich unter milden Bedingungen (RT) die Alkylierung des leicht zugänglichen Tetramethoxydiborans(4) mit Li^tBu gemäß (92) durchführen.



Die Bildung von 1,2-Bis(tert.-butyl)-1,2-dimethoxydiboran(4) 80g, dessen Konstitution eindeutig durch die spektroskopischen Daten bewiesen wird, war nicht von vornherein zu erwarten, denn es könnte die Alkylierung auch nach (93) ablaufen. Außerdem erschien uns eine vollständige Alkylierung von $B_2(OMe)_4$ zu $B_2^tBu_4$ neben unumgesetzten 87 möglich.



Alkylierung von $B(OMe)_3$ mit Li^tBu im Unterschuß führt zur quantitativen Bildung von tBu_3B neben unumgesetztem $B(OMe)_3$ ¹³). Dabei könnte tBu_3B durch Disproportionierung von $tBu_{3-n}B(OMe)_n$ ($n = 1, 2$) entstehen. Dies wird aber nicht beobachtet¹³⁴). Daraus folgt, daß das Carbanion bei der Umsetzung mit $B(OMe)_3$ bevorzugt am elektrophilsten Boratom (d.h. an einem mono- oder dialkylierten Boratom) angreift.

Die Bildung des isomeren 80k beobachten wir aber nicht.

Außerdem erfolgt beim 1:2 - Ansatz gemäß (92) nur in sehr geringen Mengen eine Alkylierung von 80g zu tBu_3B_2OMe 88, das NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann.

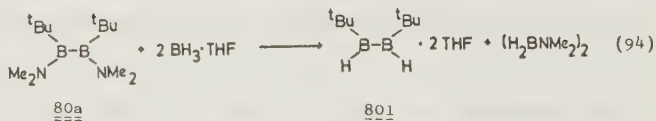
Bei der Alkylierung von 87 ist also im Gegensatz zu $B(OMe)_3$ eine deutliche Reaktionsabstufung mit steigender Alkylierung zu beobachten. Wir führen dies auf sterische Verhältnisse zurück. Dabei greift das Nucleophil Me_3C^- bevorzugt das sterisch am wenigsten gehinderte Boratom in 80i an, und die Reaktion verläuft deshalb ausschließlich zu 80g.

Erwartungsgemäß beobachtet man auch keine Isomerisierung der tert.-Butyl- zur iso-Butyl-Gruppe¹³).

Nach 13h bei 60°C in C₆D₆-Lösung erfolgt nur geringe Zersetzung (12%) von 80g zu ^tBu₂BOMe¹³⁴), ^tBuB(OMe)₂¹³⁴) sowie einer weiteren nicht identifizierten Verbindung (δ¹¹B 34.9 ppm). Bei 80°C zersetzte sich 80g im Verlauf von 20h vollständig, wobei als Hauptprodukt ^tBuB(OMe)₂ (50%) und die oben angeführten Verbindungen entstehen.

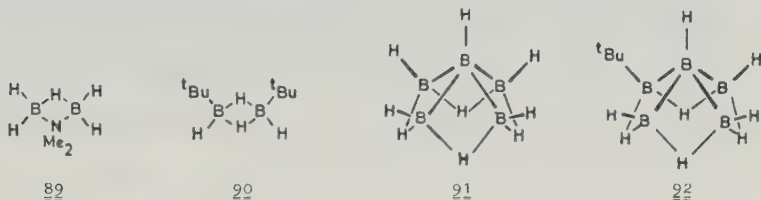
3.2.4 Versuch zur Darstellung von 1,2-Bis(tert.-butyl)-diboran(4)

Der Grundkörper der Diboran(4)-Verbindungen, B₂H₄, ist bisher in freier Form noch nicht nachgewiesen. Doch sind zahlreiche Addukte¹¹⁹⁾ mit Lewisbasen B₂H₄L₂ (L= CO, PF₃, PPh₃ u.a.) bekannt, die durch thermische Zersetzung von höheren Borwasserstoffen in Gegenwart von Basen erhalten werden. Dibortetrachlorid reagiert mit Lithiumborhydrid und Aluminiumborhydrid¹³⁵⁾ zu Diboran(6), Tetra-boran, Pentaboran(9) und höheren Borwasserstoffen. Als weitere H-Verbindung ist bisher nur das Tris(dimethylamino)diboran(4) bekannt, das aber nur geringe thermische Stabilität besitzt⁶³⁾ und nicht sehr gut charakterisiert ist. Die sterisch anspruchsvollen tert.-Butyl-Gruppen stabilisieren, wie die beschriebenen Versuche zeigen, Diboran(4)-Verbindungen. Daher versuchten wir durch Umsetzung von 80a mit BH₃·THF 1,2-Bis(tert.-butyl)diboran(4), 801, nach (94) zu synthetisieren. Das basische Lösungsmittel THF sollte zur Stabilisierung von 801 durch Adduktbildung beitragen.



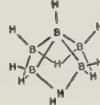
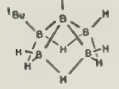
Der Reaktionsverlauf zeigt, daß zum Austausch einer Dimethylaminogruppe zwei Mol BH₃·THF notwendig sind, da als Umsetzungsprodukt μ-Dimethylaminodiboran 89 gefunden wird. Neben 89 entsteht eine Vielzahl von Produkten, die nur teilweise sicher ¹¹B-NMR-spektroskopisch identifiziert werden konnten, wie die Auflistung (S. 200) zeigt. Sicher nachgewiesene Verbindungen, die bis 60% ange-

gereichert werden konnten, sind das Bis(tert.-butyl)diboran(6), 90, Pentaboran(9), 91, und 2-(tert.-butyl)pentaboran(9), 92. Von diesen Verbindungen sind bisher nur 91 und 92 beschrieben.



Weitere Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum bei hohem Feld (-41.0 und -57.7 ppm) belegen die Gegenwart weiterer höherer Borwasserstoffe¹³⁹). Alle Borane mit B-B-Bindungen legen nahe, daß primär 801 entsteht, das unter den Reaktionsbedingungen weiterreagiert. Ungeklärt ist die Stöchiometrie der Reaktion, die durch die große Zahl der Produkte schwierig erfaßbar sein dürfte. Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen ist das vordringliche Ziel weiterer Untersuchungen.

Die Tabelle 12 gibt die ^{11}B -chemischen Verschiebungen der Verbindungen 90, 91, 92 sowie die Signallagen wieder, die bisher nicht zugeordnet werden können (A - F). Zusätzlich sind einige Vergleichsverbindungen (111, 112 und 113) aufgenommen, um die Zuordnung der Signale zu belegen.

Nr $\delta^{11}\text{B}$ [ppm] J_{BH^t} [Hz]				Nr $\delta^{11}\text{B}$ [ppm] J_{BH^t} [Hz]			
	<u>89</u> ¹⁶⁴⁾	17.0			<u>111</u> ¹⁶⁰⁾	22.6	115
	<u>90</u>	24.3	130 ^a		<u>112</u> ¹⁶²⁾	-50.4(1) -18.1(1) -12.7(2) 2.2(1)	176 160 160 160
	<u>91</u> ¹⁶¹⁾	-53.4 -13.6	176 ^b		<u>113</u> ¹⁶³⁾	-41.8 - 6.9	156 130
	<u>92</u>	-52.8(1) -18.9(1) -14.4(2) 7.2(1)	176 d 171				
	<u>A</u>	- 5.5(D)	126				
	<u>B</u>	-17.9(Q)	97				
	<u>C</u>	-41.0(D)	160				
	<u>D</u>	-57.7(D)	156				
	<u>E</u>	- 6.7(D)	120				
	<u>F</u>	-17.5 ^c	62				

a J_{BH^b} 38 Hz; b J_{BB} 19.4 Hz;

c Sextett; d nicht zu bestimmen.

Tab.12 $\delta^{11}\text{B}$ -NMR-Werte der in Versuch 53 gefundenen Borwasserstoffe sowie den Vergleichsverbindungen 111, 112 und 113 in C_6D_6 ($J_{\text{BH}^t} \pm 1$ Hz, $J_{\text{BH}^b} \pm 3$ Hz)

Die Umsetzung von Dialkylaminodiboran(4)-Verbindungen mit BH_3 .THF erlaubt einen neuen und experimentell einfachen Zugang in die Chemie der höheren Borwasserstoffverbindungen. Durch Variation der Reaktionsbedingungen und des Hydrids sollte eine Reaktionsoptimierung möglich sein, um in guten Ausbeuten höhere Borwasserstoffe darzustellen. Da zudem die Substituenten in Diboran(4)-Verbindungen über einen weiten Bereich variiert werden können, eröffnet sich hiermit ein neues ausbaubares Gebiet der Borwasserstoffe.

3.3 Tri- und Tetraalkyldiborane(4)

3.3.1 Vorbemerkungen

Zahlreiche Versuche, Tetraalkyl- und Tetraaryldiboran(4)-Verbindungen zu synthetisieren, sind in der Literatur beschrieben¹¹⁹⁾¹³⁰⁾. Zwei prinzipielle Synthesewege wurden dabei untersucht. Eine Methode verwendet B_2Cl_4 , also eine Verbindung mit vorgebildeter B-B-Bindung, als Ausgangsmaterial für Alkylierungen mit Metallalkylen¹³⁵⁾. Die andere führt über eine reduktive Enthalogenieierung von Dialkylborhalogeniden zum Aufbau der B-B-Bindung³⁶⁾¹⁴⁰⁻¹⁴³⁾. Kein Versuch führte aber eindeutig zu Tetraalkyldiboranen(4).

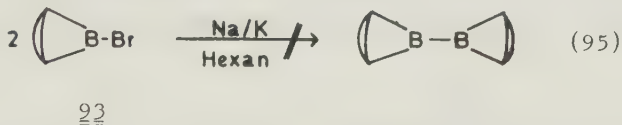
Wir versuchten auf verschiedenen Wegen Tetraalkyldiborane(4) zu synthetisieren. So wurde an einem weiteren Beispiel die Reduktion eines Dialkylborhalogenids mit Na/K-Legierung durchgeführt. Am meisten Erfolg versprachen Umsetzungen von Methoxydiboranen(4) mit Lithiumalkylen, die vorrangig untersucht wurden*.

* Nach Beendigung unserer Untersuchungen erfuhren wir, daß K.Schlüter und A. Berndt¹⁴⁴⁾ aus Li^tBu mit $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ Bis(tert.-butyl)-dimethoxydiboran(4) und Tris(tert.-butyl)methoxydiboran(4) erhielten und diese mit Neopentyllithium zu Bis(tert.-butyl)dineopentyldiboran(4) und Tris(tert.-butyl)neopentyldiboran(4) umsetzen konnten.

3.3.2 Zur Darstellung von Tetraalkyldiboranen⁽⁴⁾

3.3.2.1 Versuch zur Reduktion von 9-Brom-9-bora[3.3.1]-bicyclononan

Die Reduktion von Dialkylborhalogeniden mit Metallen führte bisher zu keinen peralkylierten Diboran⁽⁴⁾-Verbindungen. Neben Trialkylboranen resultierten stets Rückstände, die nur schwer zu charakterisieren waren. Köster¹⁴⁰⁾¹⁴⁵⁾ gelang es, aus den Reaktionsgemischen in geringen Ausbeuten Carborane zu isolieren. Dies zeigt, daß bei dieser über Radikale ablaufenden Reaktion auch ein Angriff am Alkylgerüst eintritt. Die hohe chemische Stabilität von 9-BBN-Derivaten¹⁴⁶⁾ sowie eine nur mäßige sterische Hinderung der Alkylgruppen ließ eine erfolgreiche Reduktion zur Diboran⁽⁴⁾-Verbindung erwarten.

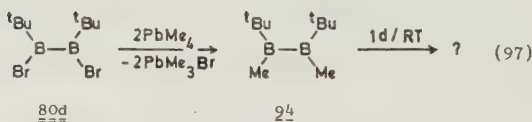
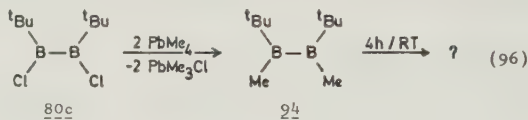


Die Reaktion erfolgt aber sehr langsam: nach 6h unter Rückfluß in Hexan liegen noch 95% 93 vor. In geringen Mengen (5%) kann 9-BBN ¹¹B-NMR-spektroskopisch als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden.

3.3.2.2 Zur Alkylierung mit Metallalkylen

3.3.2.2.1 Versuche zur Alkylierung von Bis(tert.-butyl)-dihalogendiboranen

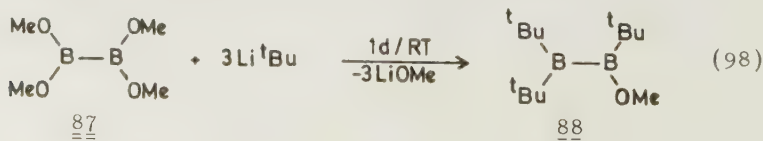
Umsetzungen von 80c und 80d mit PbMe_4 , das als starkes Alkylierungsmittel bekannt ist¹⁴⁷⁾, führt zu Verbindungen mit ^{11}B -NMR-Signalen bei 95.6 ppm (96) bzw 94.8 ppm (97), die evtl. für die Bildung von $^t\text{Bu}_2\text{B}_2\text{Me}_2$ sprechen. Nach kurzer Zeit sind diese Signale bei RT vollständig verschwunden und eine neue Resonanz bei 86.8 ppm, charakteristisch für Trialkyldiborane⁴³⁾, tritt auf.



Die bisherigen Ergebnisse sprechen dafür, daß sich 94 bei RT schnell zersetzt.

3.3.2.2.2 Alkylierung von Tetrakis(methoxy)diboran(4)

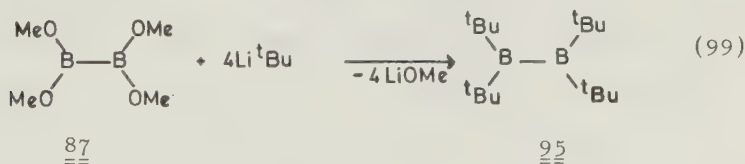
Die Umsetzung von zwei Mol Li^tBu mit $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ führt in guten Ausbeuten zu Bis(tert.-butyl)dimethoxydiboran(4). Als Nebenprodukt dieser Reaktion trat - spektroskopisch nachweisbar - Tris(tert.-butyl)methoxydiboran(4), 88, auf (3.2.4). Diesem eindeutigen Hinweis auf ein trialkyliertes Diboran(4) wurde durch Umsetzung gemäß (98) nachgegangen, wobei in guter Ausbeute (78%) 88 isoliert werden konnte.



88, eine farblose Flüssigkeit, ist die erste Diboran(4)-Verbindung, die drei Alkylgruppen trägt.

Bei 70°C zerfällt 88 in C₆D₆-Lösung im Verlauf von 15h bis auf ca 5%. Als Zersetzungsprodukt entsteht ^tBu₂BOMe¹³⁴).

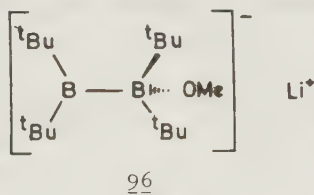
Doch treten noch weitere Bor-Verbindungen mit ¹¹B-Resonanzen bei 53.7 ppm (R₂BOMe durch Isomerisierung der tert.-Butylgruppe ?) sowie bei -9.8 ppm auf. Interessant ist, daß nur zu einem geringen Prozentsatz Trialkyldiborane bei der Thermolyse entstehen. Die bevorzugte Bildung von R₂BOMe-Verbindungen stützt die mechanistische Interpretation der Redoxdisproportionierung (3.4), da in 88 die OMe-Gruppe sehr nucleophil sein sollte. Diese Tendenz zeigte sich auch bei 80g, denn Hauptprodukt der Thermolyse ist ^tBuB(OMe)₂. Dieses tritt auch bei der Thermolyse von 88 auf. Die Umsetzung von 87 mit 4 Mol Li^tBu sollte zur Bildung des ersten Tetraalkyldiborans(4) gemäß (99) führen.



Der Verlauf der Reaktion zeigt jedoch, daß die Alkylierung nach 1d/RT nur bis zur Stufe des Tris(tert.-butyl)methoxydiborans(4) 88 fortgeschritten ist. Auch nach 6h bei 40°C kann NMR-spektroskopisch noch immer kein 95 beobachtet werden. Jedoch setzt unter diesen Bedingungen die Zersetzung unter Spaltung der B-B-Bindung und Bildung von ^tBu₃B¹⁵⁵ ein. Die Destillation des Reaktionsgemisches liefert 88 in etwas geringerer Ausbeute als bei Reaktion (98).

Im Massenspektrum des Destillats findet sich bei den Massenzahlen 248 bis 251 eine Signalgruppe mit geringer relativer Intensität (<5%) sowie einem charakteristischen B_2 -Muster. Dies sind Hinweise, daß zumindest in geringen Mengen 95 (m/e 250; ^{11}B) entstanden ist.

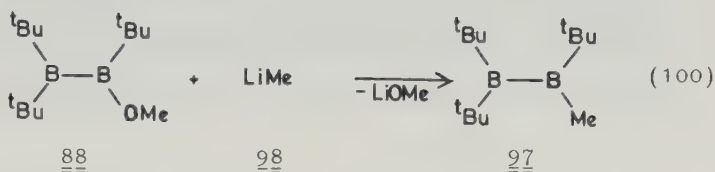
Da sich die tert.-Butylmethoxydiborane 80g und 88 glatt bilden, ist anzunehmen, daß die Reaktion zu 95 aus sterischen Gründen gehindert ist. 95 sollte über eine Addition von Me_3C^- an 88 unter anschließender Eliminierung von LiOMe entstehen. Dies fordert als Intermediat das Tetrakis(tert.-butyl)methoxydiborat, 96. Wir nehmen an, daß sich dieses durch die Anhäufung der sterisch anspruchsvollen tert.-Butyl-Gruppen nicht mehr bilden kann. In der Tat läßt sich 96 nicht als Kalottenmodell aufbauen, was anschaulich die enorme sterische Hinderung zeigt.



3.3.2.3 Alkylierung und Silylierung von Tris(tert.-butyl)-methoxydiboran(4)

Wenn die Annahme zutrifft, daß die Bildung von 95 sterisch gehindert ist, dann sollte durch nucleophilen Angriff eines kleineren Carbanions an 88 die erwartete Substitution zum Tetraalkyldiboran eintreten. In der Tat führt die Umsetzung von 88 mit LiMe nach (100) zu einem Tetraalkyldiboran, dem

Tris(tert.-butyl)methyldiboran(4) 97.



97 entsteht dabei nicht spezifisch. Konkurrenzreaktionen, die zur Bildung von Boraten führen, sind am Reaktionsgeschehen beteiligt.

Es ist durchaus denkbar, daß der Angriff von CH_3^- nicht nur am B-Atom, das die Methoxygruppe trägt, eintritt, sondern auch eine Addition am dialkylierten B-Atom von 88 erfolgt. Daraus resultiert unter Bruch der B-B-Bindung die Bildung von Trialkylboranen, die wegen der geringen sterischen Hinderung bevorzugt mit 98 zu Boraten reagieren. Die Folge ist, daß über das erwartete 1:1 Verhältnis Lithiummethyl verbraucht wird. Als relativ unreaktive Komponente bleibt ein Teil von 88 nach Verbrauch des eingesetzten LiMe zurück. Destillativ ließ sich 88 nicht von 97 trennen. Ein Überschuß von LiMe (zweimolare Menge) verhindert, daß 88 unumgesetzt zurückbleibt und ermöglicht so die Isolierung von 97 in 30% Ausbeute.

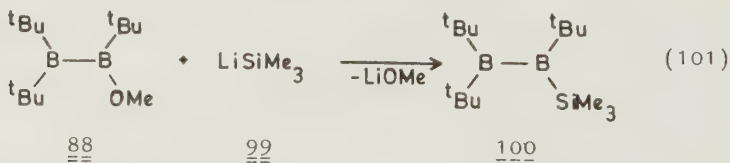
Von den Boraten und geringen Mengen Trialkylboranen läßt sich 97 destillativ gut trennen. Auf Grund der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge wurde bisher nicht versucht, die entstehenden Borate zu isolieren und zu charakterisieren. Doch sollten sich aus den Konstitutionen dieser Verbindungen Rückschlüsse auf die Nebenreaktionen ziehen lassen.

97 zersetzt sich in C_6D_6 -Lösung im Verlauf von 17,5h bei 70°C vollständig, wobei als Hauptprodukte erwartungsgemäß

Trialkylborane auftreten. Die ^1H - und ^{11}B -Werte der Zersetzungsprodukte legen die Bildung von $^t\text{BuMe}_2\text{B}$ als Hauptprodukt nahe. Im untergeordneten Maße ($\sim 5\%$) erfolgt auch - vermutlich unter Hydridübertragung - die Bildung eines Alkylborans ($\delta^{11}\text{B}$ 23.8 (D) ppm).

W.Biffar¹²⁸⁾ fand, daß das Trimethylsilyllithium 99 im Vergleich mit Li^tBu ein stärkeres Nucleophil ist. Bei den Umsetzungen von $\text{B}(\text{OMe})_3$ mit 4 Äquivalenten LiSiMe_3 bzw. $\text{LiC}(\text{Me})_3$ zeigte sich z.B. ein gravierender Unterschied. Während LiSiMe_3 mit $\text{B}(\text{OMe})_3$ zu $\text{LiB}(\text{SiMe}_3)_4$ ¹²⁸⁾ abreagiert, resultiert bei der analogen Umsetzung von Li^tBu in THF das Lithiumhydridotris(tert.-butyl)borat¹³⁾. Dies legt nahe, daß die Me_3Si -Gruppe sterisch weniger anspruchsvoll als die Me_3C -Gruppe ist. Dies ist eine Folge der im Vergleich zur BC-Bindung längeren BSi-Bindung.

Diese Beobachtungen veranlaßten uns*, 88 mit 99 gemäß (101) umzusetzen.



Aus Reaktion (101) läßt sich in 76% Ausbeute 100 als weiße kristalline Substanz durch Sublimation isolieren. Das Tris(tert.-butyl)trimethylsilyldiboran(4) 100 ist auch das erste Silylboran, das ohne π -Elektronendonatoren stabil gegen

* Dieses Experiment und die Untersuchung von 100 wurde in Zusammenarbeit mit W.Biffar¹²⁸⁾ durchgeführt.

Disproportionierung ist. 100 kann also sowohl auf dem Gebiet der Diboran(4)-Verbindungen als auch für Silylborane als "Paradebeispiel" für das Syntheseprinzip gelten, thermodynamisch instabile Substanzklassen durch sperrige Substituenten kinetisch gegen Disproportionierung zu schützen. Die kinetische Stabilisierung von 100 belegt auch die Thermolyse dieser Substanz. So ist selbst nach 17h bei 70°C in C₆D₆-Lösung noch 5% der eingesetzten Menge 100 ¹¹B-NMR-spektroskopisch nachweisbar. Aus der thermischen Zersetzung von 100 resultiert eine "Produktpalette" (Abb.25), die wohl auf die Instabilität der zu erwartenden Alkylsilylborane zurückzuführen ist. Diese Verbindungen sollten unter den Thermolysebedingungen ebenfalls instabil sein. So entstehen laut ¹¹B-NMR-Spektrum sowohl mehrere Trialkylborane als auch Alkylborane. Der Verbleib der Trimethylsilylgruppe ist, vor allem auf Grund fehlender Vergleichsverbindungen, nicht gesichert. Im Protonenresonanzspektrum findet man um 1 ppm und um 0 ppm zwei sehr breite, nicht aufgelöste Signalgruppen.

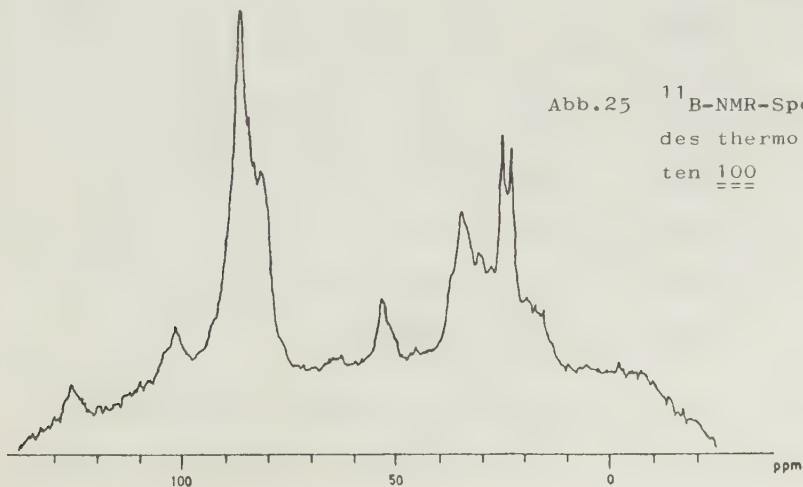


Abb.25 ¹¹B-NMR-Spektrum
des thermolysier-
ten 100

3.4 Zur thermischen Stabilität der tert.-Butyldiborane(4)

Bisher wurde die Stabilität von Diboran(4)-Verbindungen vor allem unter thermodynamischen Gesichtspunkten betrachtet. Die neu synthetisierten ^tButyl-diborane(4) zeigen aber sehr eindrucksvoll eine kinetische Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Reste.

Ordnet man die tert.-Butyl-diboran(4)-Derivate nach sinkender thermischer Stabilität (vgl. Tab.13) so überrascht nicht, daß die Bis(dimethylamino)-Verbindung 80a am stabilsten ist.

Verbindung	Nr	T [°C]	t [h]	Restgehalt
^t Bu ₂ B ₂ (NMe ₂) ₂	<u>80a</u>	150	14	100%
Me ₂ B ₂ (NMe ₂) ₂ ¹⁹³⁾	<u>102</u>	150		100%
^t Bu ₂ B ₂ (SMe) ₂	<u>80f</u>	120	3.5	/
^t Bu ₂ B ₂ (OMe) ₂	<u>80g</u>	80	20	/
^t Bu ₃ B ₂ SiMe ₃	<u>100</u>	70	17	5%
^t Bu ₃ B ₂ OMe	<u>88</u>	70	15	5%
^t Bu ₃ B ₂ Me	<u>97</u>	70	17	/
^t Bu ₂ B ₂ Br ₂	<u>80d</u>	50	24	5%
^t Bu ₂ B ₂ Cl ₂	<u>80c</u>	25	10	/
^t Bu ₂ B ₂ Me ₂	<u>94</u>	25	4	/
Me ₂ B ₂ Cl ₂ ¹²⁰⁾	<u>106</u>	-20		
^t Bu ₂ B ₂ F ₂	<u>80b</u>	nicht nachweisbar		
^t Bu ₂ B ₂ H ₂	<u>80i</u>	nicht nachweisbar		

Tab.13 Zersetzungstemperaturen und Dauer der Thermolysen der Alkyl-Diboran(4) Verbindungen.

Überraschung bereitet aber bereits die hohe Stabilität des $t\text{Bu}_2\text{B}_2(\text{SMe})_2$ 80f, insbesondere im Vergleich zur Dimethoxyverbindung 80g, denn der Sauerstoff sollte durch π -Rückbindung zur Stabilisierung von Diboran(4)-Verbindungen beitragen, während der Schwefel nur sehr schwache π -Bindungen ausbilden kann. Offensichtlich überwiegt die kinetische Stabilisierung durch den höheren Raumbedarf der Methylthio-Gruppe die elektronische Stabilisierung durch π -Bindung. Nimmt man als ersten Schritt der Redoxdisproportionierung von Diboran(4)-Verbindungen einen nucleophilen Angriff eines Substituenten der Dibor-Verbindung an einem der Boratome an, so ist auch die Nucleophilie des Substituenten bzw die Elektrophilie des Boratoms entscheidend. Der Sauerstoff in 80g ist nucleophiler als der Schwefel in 80f. Dies begünstigt eine Disproportionierung von 80g. Das Zusammenwirken zwischen sterischem Effekt und Nucleophilie des Substituenten erklärt auch die wesentlich höhere Stabilität von 80a gegenüber 80g, da sowohl die OMe- als auch die NMe₂-Gruppe starke π -Donoren sind. Die NMe₂-Gruppen sind aber nicht nur sterisch anspruchsvoller als die OMe-Gruppen, sondern bedingt durch die starke π -Rückbindung auch wesentlich weniger nucleophil als die Methoxy-Gruppen in 80g, die ja trotz Rückbindung mit den B-Atomen noch ein freies Elektronenpaar besitzen. Im Bereich der Halogen-Derivate gilt Analoges. Von der Fluorverbindung 80b nehmen wir an, daß sie die instabilste Verbindung in dieser Reihe ist, da sie sich bisher hartnäckig der Isolierung entzog. Die Bromverbindung 80d ist am stabilsten. Elektronisch betrachtet, sollte eine umgekehrte Reihenfolge resultieren, da die Fähigkeit zur π -Wechselwirkung vom

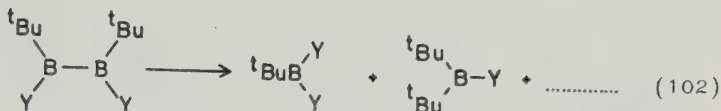
F zum Br sinkt. Die Stabilität dieser Verbindungen ist also deutlich kinetisch determiniert. So werden einerseits die Boratome durch die Zunahme der Atomradien vom Fluor zum Brom sterisch besser abgeschirmt; dies erschwert den Angriff eines Nucleophils am Bor, der zu einem sp^3 -hybridisierten Boratom führen muß. Andererseits sinkt die Nucleophilie von F zum Br, was ebenfalls eine kinetische Stabilisierung von 80d gegenüber 80b bewirkt.

Auffällig ist, daß alle Tris(tert.-butyl)diborane(4) 100, 88 und 97 etwa gleich stabil sind. Dies ist vor allem auf die sterische Hinderung durch die drei t Butyl-Gruppen zurückzuführen. Der vierte Substituent prägt somit die thermische Stabilität nicht mehr, wodurch sich 88 als wichtiges Ausgangssystem für weitere, besonders instabile (H- und F-Derivate !) Diboran(4)-Verbindungen anbietet.

Die Einführung einer dritten t Butylgruppe bewirkt also eine weitere Steigerung der thermischen Stabilität.

Quantitativ läßt sich der Einfluß der sperrigen t Butylgruppen auf die Stabilität der Diboran(4)-Verbindungen nicht fassen; auch ein Vergleich ist wegen fehlender Vergleichsverbindungen schwierig. Ihr stabilisierender Effekt tritt aber deutlich bei den Chlor-Verbindungen 80c und $Me_2B_2Cl_2$ ¹²⁰ hervor, der immerhin ca 40°C ausmacht.

Die Thermolyse der Bis(tert.-butyl)diboran(4)-Verbindungen führt sowohl zu tert.-Butyl- als auch zu Bis(tert.-butyl)-boranen gemäß (102).



Y = Cl; Br; OMe; SMe

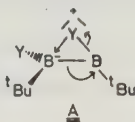
In einer Nebenreaktion erfolgt dabei auch (88, 80g) Isomerisierung der ^tBu-Gruppen, die über einen Dehydroborierungs-Hydroborierungs-Mechanismus erklärbar ist. Hierfür spricht, daß Tris(tert.-butyl)boran bei 80°C und einer Reaktion 1.Ordnung isomerisiert¹⁵⁵).

Die Stöchiometrie der Gleichung (102) fordert als weiteres Disproportionierungsprodukt Borene wie ^tBu-B| bzw Y-B|, die aber bisher nicht nachgewiesen werden konnten.

Ist der mechanistische Vorschlag zutreffend, daß die Redoxdisproportionierung der Diborane durch nucleophilen Angriff eines Substituenten eingeleitet wird, so sollte eine Abhängigkeit der Produktverteilung ^tBuBY₂ und ^tBu₂BY von der Nucleophilie der Substituenten zu erkennen sein. In der Tat beobachtet man für die Cl-Verbindung 80c und die OMe-Verbindung 80g, daß bevorzugt die ^tBuBY₂-Verbindungen entstehen. Dies deckt sich mit dem Ergebnis der Thermolyse von Et₂B₂(NMe₂)₂, bei der als Hauptprodukt EtB(NMe₂)₂³³) entsteht. Die schwächeren Nucleophile SMe (80f) und Br (80d) führen hingegen zu einer angenäherten 1:2 Verteilung der Verbindungen ^tBuBY₂ und ^tBu₂BY und die Zersetzung von ^tBu₃B₂OMe liefert Dialkylalkoxyborane während Trialkylborane mit weniger als 5% unter den Thermolyseprodukten auftreten. Außerdem kann ^tBuB(OMe)₂ nachgewiesen werden. Dies kann nur durch einen intermolekularen Angriff der OMe-Gruppe an einem B-Atom, das eine

Methoxygruppe trägt, erklärt werden, da nachgeordnete Disproportionierung von $t\text{Bu}_2\text{BOMe}$ nicht wahrscheinlich ist.

Die vorliegenden Befunde zur Zersetzung der Diboran(4)-Verbindungen sprechen für einen intermolekularen Mechanismus aus folgenden Gründen: 1) Die sterische Hinderung sollte eine intermolekulare Zersetzung stärker hemmen als eine intramolekulare, da hierbei eine fünfte Gruppe über einen "Diborat-Übergangszustand" übertragen werden muß. Bei einem intramolekularen Mechanismus muß hingegen "nur" ein dreigliedriger Übergangszustand A durchlaufen werden, der sterisch weniger anspruchsvoll ist.



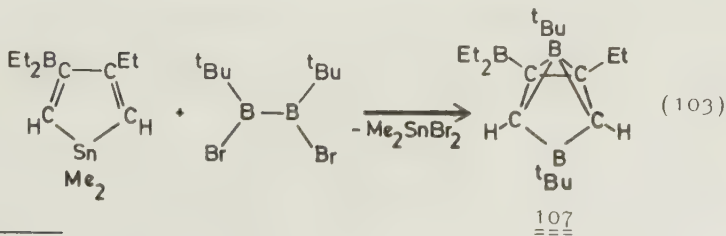
2) Für B_2Cl_4 wurde beobachtet, daß es in der Gasphase bei RT auch nach Tagen unzersetzt vorliegt, während in Lösung schnelle Zersetzung eintritt¹⁵⁸⁾. Hingegen verläuft die Thermolyse von B_2Cl_4 nach einer Reaktion 1. Ordnung. Dies legt zwar eine unimolekulare Reaktion nahe, beweist sie aber nicht, da ja nur der geschwindigkeitsbestimmende Schritt monomolekular verlaufen muß.

Kinetische Betrachtungen besitzen aber nicht nur für $t\text{Butyl}$ -diborane Relevanz. Hierbei sei nur auf die Tetrahalogen-diborane(4) verwiesen. So ist das B_2F_4 ²¹⁾ die stabilste Verbindung, was sicher auf elektronische Stabilisierung durch π -Rückbindung (d.h. auch geringe Elektrophilie des Bors, verringerte Nucleophilie der Fluoratome) zurückzuführen ist. B_2Cl_4 ¹³⁵⁾ ist hingegen das instabilste Molekül, während über die Bromverbindung¹⁷¹⁾ zu B_2I_4 ¹⁷⁰⁾ wieder eine Zunahme der Stabilität zu verzeichnen ist. Da von Cl zum I hin die elektronische Stabilisierung abnehmen sollte, gewinnt aber in dieser Reihe der sterische Faktor an Gewicht.

3.5 Ausblick

Exakte kinetische Untersuchungen über die Zersetzung von Diboran(4)-Verbindungen stehen generell noch aus. Dabei sollten vor allem die Thermolysen der "einfachen" B_2Y_4 -Verbindungen ($Y = F, Cl, Br, OMe$) Einsicht in den Mechanismus der Redoxdisproportionierung bringen.

Bei der Thermolyse von Diboran(4)-Verbindungen sollten borenoide Spezies $IB-Y$ ($Y = NMe_2, Cl, Br, OMe, Alkyl$) entstehen. Diese Borene entstehen unter relativ milden Bedingungen in homogener Phase, während bisher versucht wurde, durch Halogenabstraktion von $RBHal_2$ -Verbindungen mit Metallen diesen Verbindungstyp zu erzeugen¹⁷²⁾¹⁷³⁾. Wahrscheinlich wird man die zu erwartenden Borene bei der Zersetzung von B_2X_4 -Verbindungen abfangen und nachweisen können. Nicht zuletzt besitzen die Bis(tert.-butyl)dihalogen-diborane(4) erhebliches synthetisches Potential. Beispielsweise eröffnet sich mit ihnen die Möglichkeit, R_2B_2 -Gruppen in heterocyclische Systeme einzubauen und damit neue interessante Ringsysteme zu synthetisieren. In diesem Zusammenhang ergab ein Vorversuch* mit einem Stannacyclopentadien und $tBu_2B_2Br_2$ unter Spaltung der Sn-C-Bindungen das nido-Carboran¹⁰⁷.



* In Zusammenarbeit mit B. Wrackmeyer

Die oxidative Addition der alkylierten Diborane(4) an ungesättigte Systeme sollte zudem die Möglichkeit bieten, analog den Tetrahalogendiboranen, 1,2- bzw 1,4-diborylierte Alkane und Alkene zu synthetisieren.

3.6 Spektroskopische Untersuchungen

3.6.1 NMR-Untersuchungen

Die symmetrische Struktur der Bis(tert.-butyl)diborane wird durch je ein ^{11}B -NMR-Signal bewiesen, während für die nicht äquivalenten B-Atome der Tris(tert.-butyl)diborane 88 und 100 sowie für die Verbindungen 82a, 82b und 83 zwei Resonanzen beobachtet werden. Zwei Protonenresonanzsignale für die tert.-Butylgruppen im Verhältnis 1:2 schließen für die $^t\text{Bu}_3\text{B}_2\text{Y}$ -Verbindungen eine planare Struktur, wie sie für B_2F_4 ¹⁷⁴⁾ und $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ ¹⁷⁵⁾ nachgewiesen ist, aus. Es muß also entweder freie Rotation um die B-B-Bindung möglich sein oder eine senkrechte Einstellung der beiden BY_2 -Hälften vorliegen. Wir nehmen an, daß letzteres zutrifft, da in dieser Konfiguration die sterische Hinderung der sperrigen Gruppen am geringsten ist. Zusätzlich fanden wir bis -60°C keine Veränderung der ^1H -NMR-Spektren von 88 und 80a. In den Verbindungen 88, 97 und 100 liegt die ^{11}B -Resonanz für die B-Atome, die zwei Alkylgruppen tragen über 100 ppm, wie es für Tetraalkyldiborane vorhergesagt wurde⁴³⁾, und sie ist damit ein sicherer Nachweis für die intakte Diboran(4)-Struktur. Ein einziges ^{11}B -NMR-Signal für 97 belegt, daß der Austausch einer $^t\text{Butyl}$ - gegen eine Methylgruppe keine signifikante Auswirkung auf die Abschirmung des B-Atoms bewirkt.

Tab.14 Chemische Verschiebungen der tert.-Butyldiborane und Vergleichsverbindungen in ppm.

	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{11}\text{B}$		
	Nr	CCH_3	NR_2	ECH_3	BCCH_3
				NR_2	ECH_3
$\begin{array}{c} \text{tBu} \\ \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \\ \text{Me}_2\text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{tBu} \\ \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \\ \text{NMe}_2 \end{array}$	80a ==	0.95	2.83 2.76	46.8 39.9	54.8
$\begin{array}{c} \text{tBu} \\ \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \\ \text{Et}_2\text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{tBu} \\ \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \\ \text{NEt}_2 \end{array}$	81 =	0.95	1.05(T) ^c 0.98(T) ^c 3.08(M)	47.4 39.3 14.2 14.1	53.7
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \\ \text{Me}_2\text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \\ \text{NMe}_2 \end{array}$	103 ⁶⁹⁾ ==	2.75	0.18	51.1	Bz
$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \\ \text{Me}_2\text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{Et} \\ \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \\ \text{NMe}_2 \end{array}$	105 ==	2.75 2.73	0.84 ^a	44.7 37.7	53.2
$\begin{array}{c} \text{tBu} \\ \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \\ \text{Me}_2\text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \\ \text{NMe}_2 \end{array}$	92a ==	0.97	2.87 2.82	46.3 42.3 40.0 37.2	49.0 42.0
$\begin{array}{c} \text{tBu} \\ \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \\ \text{Me}_2\text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \\ \text{NMe}_2 \end{array}$	82b ==	0.98	2.99 2.88 2.79 2.65	46.1 43.2 41.5 40.2	50.4 41.9
$\begin{array}{c} \text{tBu} \\ \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \\ \text{Et}_2\text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \\ \text{NEt}_2 \end{array}$	83 =	1.00	1.16(T) ^c 1.11(T) ^c 3.15(M)	47.7 47.0 42.4 40.7	49.0 42.5
$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \\ \text{Me}_2\text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{Me} \\ \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \\ \text{NMe}_2 \end{array}$	104 ⁶⁹⁾ ==			49.4 36.2	Bz

$\delta^1\text{H}$ Nr	$\delta^1\text{H}$ CCH ₃	Nr ₂	ECH ₃	$\delta^{13}\text{C}$ BCCH ₃	BCCH ₃	Nr ₂	ECH ₃	$\delta^{11}\text{B}$	Lsgm
$\text{Cl} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{B}-\text{B} \\ \quad \\ \text{NMe}_2 \quad \text{NMe}_2 \end{array}$ 1a		2.70 2.68				42.2 37.8		37.5	CDCl ₃
$\text{Br} \begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{B}-\text{B} \\ \quad \\ \text{NMe}_2 \quad \text{NMe}_2 \end{array}$ 1b		3.00 2.92				42.5 40.1		38.0	CDCl ₃
$\text{Me}_3\text{Si} \begin{array}{c} \text{SiMe}_3 \\ \\ \text{B}-\text{B} \\ \quad \\ \text{NMe}_2 \quad \text{NMe}_2 \end{array}$ 128		2.95 2.81	0.00			47.7 ^d 45.7 ^d	0.3 ^d	60.1	CH ₂ Cl ₂
$\text{Me}_3\text{Sn} \begin{array}{c} \text{SnMe}_3 \\ \\ \text{B}-\text{B} \\ \quad \\ \text{NMe}_2 \quad \text{NMe}_2 \end{array}$ 84		2.90 ^b 2.79 ^b	0.36 ^b					59.4	Bz
$\text{Me} \begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{B}-\text{B} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ 106 ¹²⁰			1.18					91.0	
$\text{tBu} \begin{array}{c} \text{tBu} \\ \\ \text{B}-\text{B} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ 80c	1.07			29.5	26.6			84.3	CDCl ₃
$\text{tBu} \begin{array}{c} \text{tBu} \\ \\ \text{B}-\text{B} \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$ 80d	1.14			30.1	27.4			88.0	CDCl ₃
$\text{tBu} \begin{array}{c} \text{tBu} \\ \\ \text{B}-\text{B} \\ \quad \\ \text{I} \quad \text{I} \end{array}$ 80e	1.16							89.4	CDCl ₃

$\delta^1\text{H}$		$\delta^{13}\text{C}$		$\delta^{11}\text{B}$			
Nr	CCH ₃	NR ₂	ECH ₃	BCCH ₃	NR ₂	ECH ₃	Lsgm
$\begin{array}{c} \text{tBu} \\ \text{B} \\ \text{B} \\ \text{MeS} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{tBu} \\ \text{B} \\ \text{B} \\ \text{MeS} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{tBu} \\ \text{B} \\ \text{B} \\ \text{MeS} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{tBu} \\ \text{B} \\ \text{B} \\ \text{MeS} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{tBu} \\ \text{B} \\ \text{B} \\ \text{MeS} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{tBu} \\ \text{B} \\ \text{B} \\ \text{MeS} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{tBu} \\ \text{B} \\ \text{B} \\ \text{MeS} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{tBu} \\ \text{B} \\ \text{B} \\ \text{MeS} \end{array}$
80h	80f	87	88	89	90	91	92
1.12	1.13	0.88	1.09(6)	1.04(3)	1.06(2)	1.07(1)	1.08(1)
1.15	1.15	0.90(3)	0.90(3)	1.02(6)	1.22(1)	1.23(1)	1.24(1)
2.13	1.98	3.81	3.68(1)	0.86(1)	0.21(1)	0.22(1)	0.23(1)
27.7	27.7	23.7	30.2	28.9(2)	30.3(1)	30.4(1)	30.5(1)
30.1	30.1	26.8	27.9(1)	27.0(1)	29.5(2)	29.6(1)	29.7(1)
87.5	87.5	63.7	105.5(1)	103.0	126.9(1)	127.0(1)	127.1(1)
31.1	31.1	59.1	64.7(1)	59.0 ^h	64.7(1)	64.8(1)	64.9(1)
103.0	103.0	11.9	103.0	103.0	103.0	103.0	103.0
126.9(1)	126.9(1)	1.9	126.9(1)	126.9(1)	126.9(1)	126.9(1)	126.9(1)
102.0(1)	102.0(1)	1.9	102.0(1)	102.0(1)	102.0(1)	102.0(1)	102.0(1)

a Ethylgruppe ; b Benzol als Standard ; c J_{HCCH} 7 Hz ; d CDCl_3 ; e nicht genau zu bestimmen ; f ^{13}C der NCH_2CH_3 -Gruppe ; g J_{CH} 123.5 Hz ; h J_{CH} 141 Hz .

a Ethylgruppe ; b Benzol als Standard ; c J_{HCCH} 7 Hz ; d CDCl_3 ; e nicht genau zu bestimmen ;

f ^{13}C der NCH_2CH_3 -Gruppe ; g J_{CH} 123.5 Hz ; h J_{CH} 141 Hz .

Ebenfalls zeigt das B-Atom in 88, das die Methoxygruppe trägt, nur eine geringe (1 ppm) Verschiebung zu tieferem Feld im Vergleich mit 80g. Überraschend ist hingegen die enorme Tieffeldverschiebung, die die Silyl-Gruppe in 100 bewirkt. Die Tieffeldverschiebung beträgt ~23-25 ppm im Vergleich zur R_2B -Gruppe.

Wegen des elektropositiven Charakters der Me_3Si -Gruppe sollte eine stärkere Abschirmung des Boratoms folgen. Doch beobachtet man auch bei Diazaborolidinen einen wenn auch nicht so ausgeprägten Abschirmungsverlust in der Substituentenreihe Me_3C , Me_3Si und Me_3Sn ⁴³⁾.

Die Einführung einer Trimethylsilylgruppe führt in Bis(tert.-butyl)boranen¹²⁸⁾ ebenfalls zu einer Tieffeldverschiebung auf 89 ppm, doch ist der Effekt verglichen mit Bis(tert.-butyl)alkylboranen ($\Delta\delta$ 4-6 ppm) wesentlich geringer.

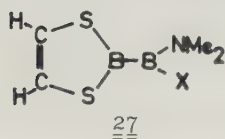
Möchte man feststellen, ob die große ^tButyl-Gruppe im Vergleich zu kleinen Alkylen besondere Effekte bewirkt

(β -Effekt), so kann man nur auf die Verbindungspaare 80a/103 und 80c/106 zurückgreifen. Das ¹¹B-NMR-Signal von 80a liegt 3.7 ppm bei tieferem Feld als das der Methylverbindung.

Diesen Abschirmungsverlust kann man auch mit einer Verdrillung um die B-N-Bindung erklären, d.h. durch eine Minderung der π -Rückbindung. Einen analogen Effekt kann man auch bei ^tButylboranen feststellen¹³⁴⁾.

Bei den Chlor-Verbindungen beobachtet man, daß das ¹¹B-NMR-Signal von 80c 6.7 ppm bei höherem Feld liegt als das der Methylverbindung. Dies mag z.T. auf den stärkeren +I-Effekt des ^tButyls zurückzuführen sein. Doch erscheint uns ebenfalls eine Wechselwirkung der Wasserstoffe des Alkylrestes

mit dem p_z -Orbital des benachbarten Bors möglich, die zu einer Hochfeldverschiebung führen sollte. Effekte der Nachbargruppen sollten sich besonders bei B,B'-unsymmetrischen Diboranen im Vergleich mit den symmetrischen Vertretern zeigen. Auf mögliche Einflüsse der Nachbargruppen in unsymmetrischen Diboranen wurde bereits in 2.1.2.5.1 bei der spektroskopischen Untersuchung der borylsubstituierten Dithiaborolene hingewiesen. Während man aber bei den Verbindungen 27 eine



X = NR₂, Br, SMe, Cl

Verstärkung der Abschirmung mit abnehmender Raumerfüllung beobachtet, registriert man für die Verbindungen 82a, 82b im Vergleich mit 104 das Gegenteil.

So wird bei den jeweils symmetrischen Verbindungen das alkylierte B-Atom in 104 nur 1.7 ppm zu höherem Feld verschoben, während die Abschirmung für das B-Atom der (Me₂N)₂B-Gruppe nahezu unverändert bleibt. Hingegen erfahren die ^tButyl-substituierten B-Atome in 82a, 82b und 83 eine Hochfeldverschiebung zwischen 4.4 und 5.8 ppm und die (R₂N)XB-Atome wandern um 4.4 bis 3.9 ppm zu tieferem Feld.

Bei diesen Diboranen zeigt sich also im Gegensatz zu den Verbindungen 27, daß sich die Differenz der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte für vergleichbare Boratome in symmetrischen und unsymmetrischen Diboranen von kleinen (Me) zu großen (^tBu) Gruppen erhöht. Bei den Verbindungen 97, 88 und 80g tritt ein analoger Effekt nicht auf.

All dies läßt vermuten, daß die unterschiedliche Substitution vor allem durch sterisch anspruchsvolle Gruppen die

Geometrie der Moleküle verändert. Bei dem augenblicklichen Stand der Untersuchungen läßt sich noch kein konsistenter Trend feststellen, zumal jegliche strukturelle Daten fehlen. Die Protonen- und ^{13}C -Resonanzen bieten keine Überraschungen. Die δ -Werte liegen in Bereichen, die auch bei tert.-Butylboranen gefunden wurden¹³⁾¹³⁴⁾¹⁵⁵⁾, so daß es genügt, die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des borgebundenen Kohlenstoffs der $^t\text{Butylborane}$ zu betrachten.

An der Korrelation (Abb.26) der ^{13}C - mit den ^{11}B -Werten erkennt man, daß die Abschirmung des Kohlenstoffs angenähert linear von der Elektronendichte an den Boratomen abhängt; dies steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen bei Methyl⁶⁵⁾- und $^t\text{Butylboranen}$ ¹³⁴⁾. Deutlich aus der Reihe fällt 100 und unterstreicht die Ausnahmestellung dieses Moleküls.

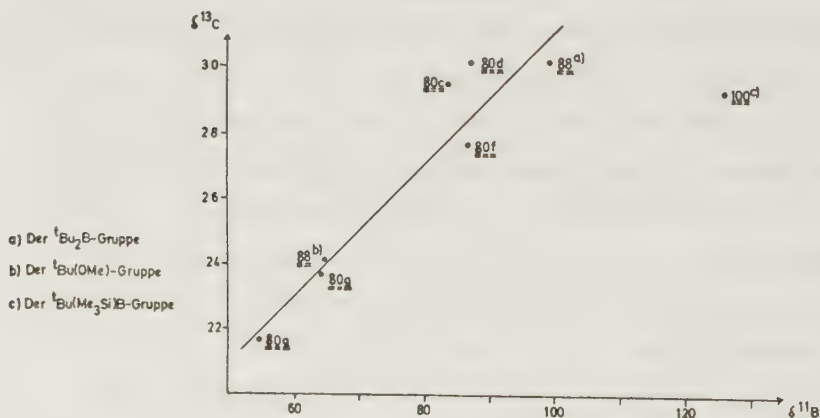


Abb. 26 Korrelation der chemischen Verschiebungen des B-C-Kohlenstoffs in Abhängigkeit von $\delta^{11}\text{B}$.

Korreliert man die ^{11}B -chemischen Verschiebungen der alkylierten Diborane und der B_2Y_4 -Verbindungen mit Boran(3)-Derivaten (Methylborane, Bis(tert.-butyl)borane und Borolane) in Abhängigkeit des Substituenten Y (Abb.27), so lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Die chemischen Verschiebungen der B_2Y_4 -Verbindungen sind mit den Methylboranen vergleichbar⁴³⁾, wenn die Gruppen Y den Hauptteil zur Abschirmung beitragen. Ist die π -Wechselwirkung zwischen dem Bor und Y nur schwach (SMe; Br) liegen die δ -Werte der Diborane(4) bei deutlich tieferem Feld. Dieser Trend verstärkt sich erheblich, wenn nur noch Alkylgruppen an die Boratome gebunden werden.

Die ^{11}B -NMR-Signale der tert.-Butyldiborane(4) liegen stets bei tieferem Feld als die der vergleichbaren Dialkylborane. Überraschenderweise lassen sich die δ -Werte der Borolanverbindungen besser mit den chemischen Verschiebungen der tert-Butyldiborane(4) vergleichen, als die der Bis(tert.-butyl)borane, die aus sterischen Gründen den Diboran(4)-Verbindungen ähnlicher sein sollten.

Auffällig ist besonders die große Differenz bei den Methylthioverbindungen der Boran(3)- und der Diboran(4)-Verbindung 80f. Große Differenzen resultieren auch zwischen den Boran(3)- und Diboran(4)-Verbindungen für die peralkylierten Moleküle ($\Delta\delta \approx 10$ ppm) und besonders für die beiden nicht resonanzstabilisierten Silylborane ($\Delta\delta \approx 38$ ppm). Offensichtlich wirken sich bei den Diboranen besonders stark Substituenteneffekte der Organyl-Gruppe aus, wenn die sonst dominierende Rolle der paramagnetischen Effekte der π -Wechselwirkungen entfällt.

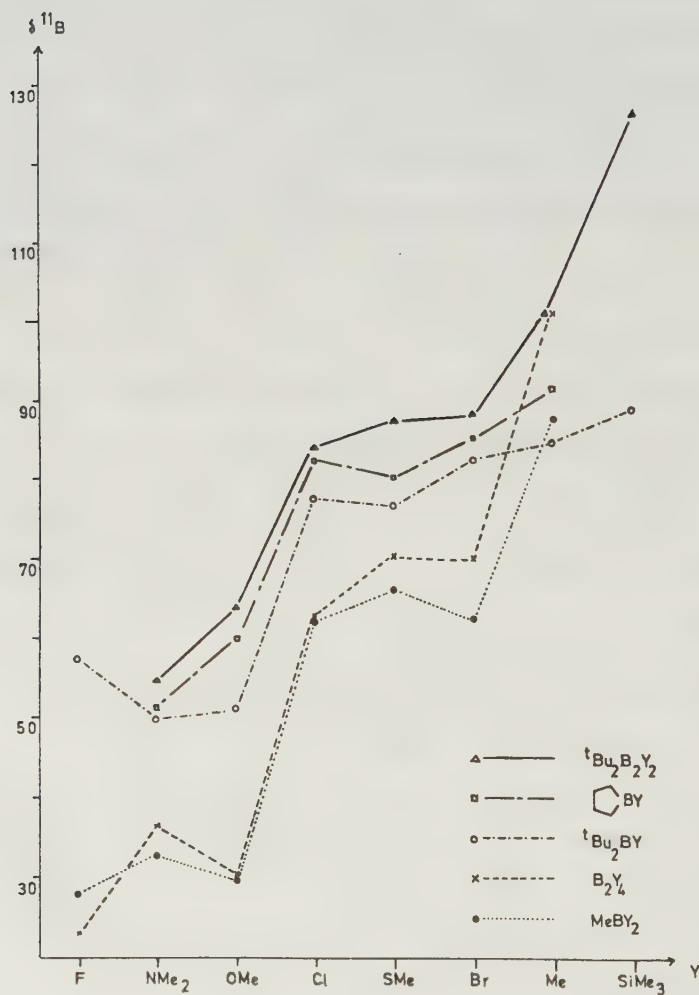


Abb.27 Korrelation der ^{11}B -chemischen Verschiebungen von Diboranen und Boranen in Abhängigkeit vom Substituenten Y

Y	MeBY ₂	B ₂ Y ₄	^t Bu ₂ B ₂ Y ₂	^t Bu ₂ BY	$ \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{B} - \text{Y} \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} \\ \\ \text{H}_2 \end{array} $
F	28.2 ¹³¹)	23.0 ¹⁶⁶)	/	57.5 ¹³⁴)	/
Cl	62.3 ⁶⁹)	62.5 ¹⁶⁶)	84.3	77.7 ¹³⁴)	82.6 ¹⁶⁷)
Br	62.5 ¹³¹)	70.0 ¹⁶⁶)	88.0	82.4 ¹³⁴)	85.2 ¹⁶⁷)
NMe ₂	33.5 ⁶⁹)	36.6 ³⁴)	54.8	49.9 ¹³⁴)	51.4 ¹⁶⁸)
OMe	29.5 ⁶⁹)	30.5 ⁶⁹)	63.7	51.2 ¹³⁴)	60.0 ¹²⁸)
SMe	66.3 ¹³⁷)	70.3 ¹⁵⁰)	87.5	77.0 ¹³)	80.5 ¹⁶⁷)
Me	86.6 ¹⁶⁵)	103.0 ^a)	103.0 ^a)	85.0 ¹³)	92.5 ¹⁶⁹) ^b
SiMe ₃	/	/	126.9	89.0 ¹²⁸)	/

a $\delta^{11}\text{B}$ von 97 ; b Y = -(CH₂)₄- .

Tab.15 $\delta^{11}\text{B}$ -NMR-Werte von Boranen und Diboranen zu Abb.27 .

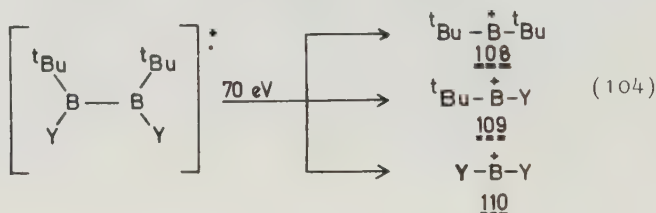
3.6.2 Massenspektroskopische Untersuchungen

Fragmentierungsvorschläge für die tert.-Butyl-diborane(⁴) zeigen die Schemata 7 - 13, wobei nur die Hauptabbauwege berücksichtigt wurden.

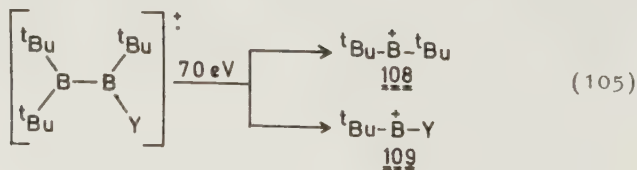
Die Molekülionen sind mit Ausnahme von 80f bei allen untersuchten Verbindungen sowohl bei 20 als auch bei 70 eV Ionisierungsenergie aufzufinden. Dies ist vor allem für die Tris(tert.-butyl)diborane 97 und 100 überraschend, da für ^tBu₃B kein M⁺ gefunden werden konnte¹³⁾ und allgemein bei Trialkylboranen M⁺ sehr geringe Intensität besitzt. Der Abbau der Bis(tert.-butyl)diborane 80 verläuft unter Spaltung der B-B-Bindung.

Dabei werden nicht nur die Kationen 109 beobachtet, die man bei einfacher Spaltung der B-B-Bindung erwartet, sondern

auch die Fragmente 108 und 110, die durch Umlagerung entstanden sein müssen, da die symmetrische Struktur der Ausgangsverbindungen durch NMR-Spektroskopie gesichert ist*.



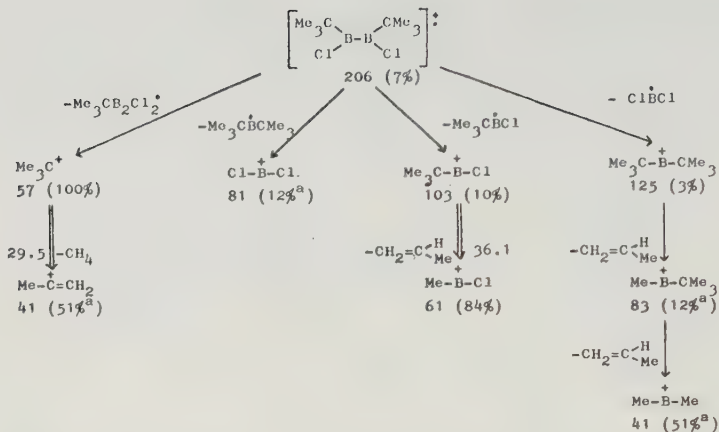
In der Gasphase erfolgt also nach Elektronenanregung eine Umlagerung der Substituenten in Analogie zur Thermolyse. Für die Tris(tert.-butyl)diborane 88, 97 und 100 werden natürlich nur die Kationen 108 und 109 erhalten, da 110 sich nur in einem intermolekularen Prozeß bilden könnte, der unter den Bedingungen der MS-Untersuchung nicht eintreten kann.



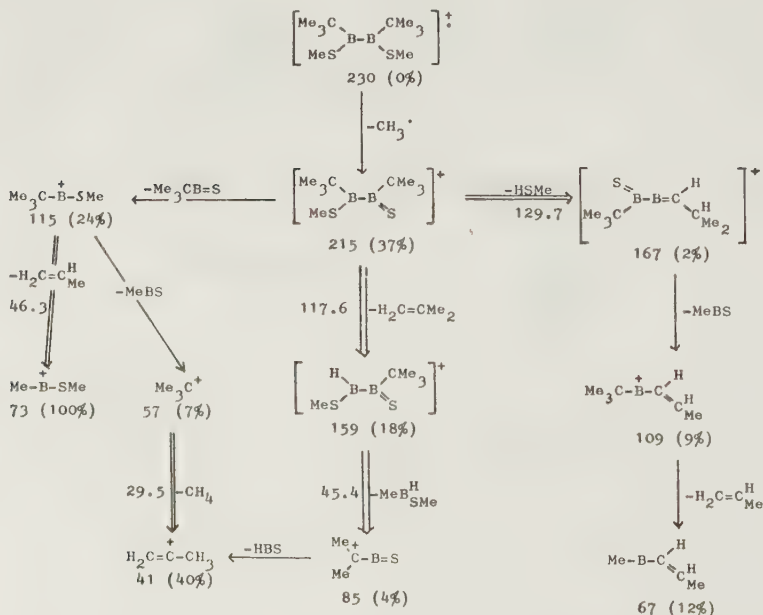
Y = OMe, Me, SiMe₃

Der Abbau der Fragmente 108 und 109 erfolgt hauptsächlich über Eliminierung von Olefinen wie Propen (m/e 42) und Buten (m/e 56). Zum Teil tritt auch Abspaltung von Ethen (m/e 28) und Acetylen (m/e 26) auf. Als Endglieder dieser Abbauewege werden die Kationen $\overset{+}{\text{MeBMe}}$ (m/e 41) bzw. $\overset{+}{\text{MeBY}}$ gefunden, die

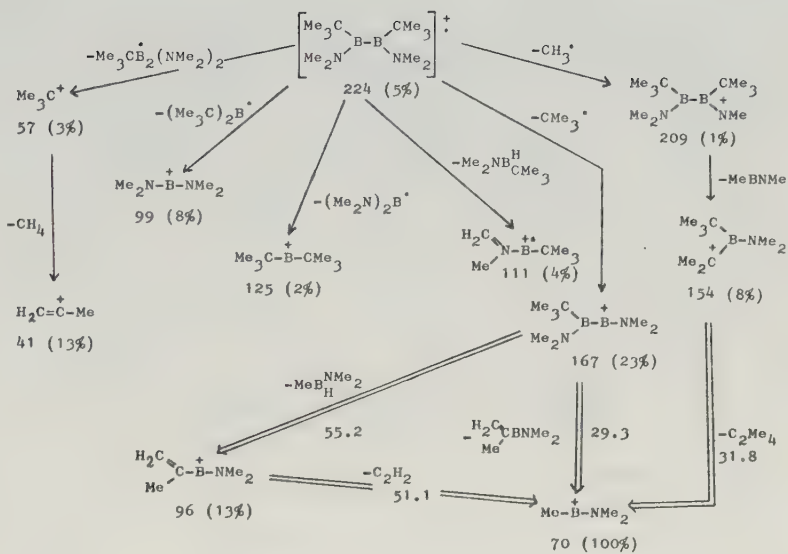
* Bei 80f erfolgt die Bildung von 108 und 110 nur in untergeordnetem Maße (< 1%) und ist darum in Schema 9 nicht aufgeführt.



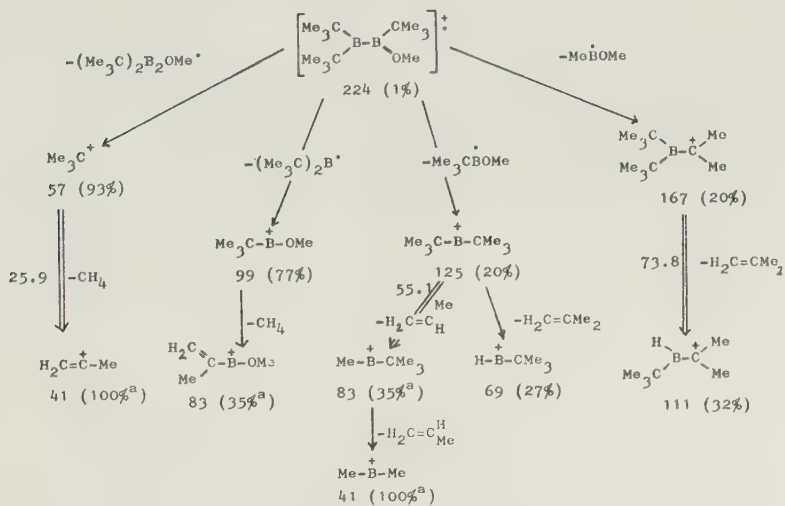
Schema 8 Vorschlag zum Abbau von $\underline{\underline{80c}}$ bei 70 eV Ionisierungsenergie
(isotopenbereinigt für ^{11}B und ^{35}Cl)
a durch Überlagerung nicht exakt zu bestimmen



Schema 9 Vorschlag zum Abbau von $\underline{\underline{80f}}$ bei 70 eV Ionisierungsenergie
(isotopenbereinigt für ^{11}B)



Schema 10 Vorschlag zum Abbau von 80_{B} bei 70 eV Ionisierungsenergie
(isotopenbereinigt für ^{11}B)



Schema 11 Vorschlag zum Abbau von $\underline{88}$ bei 70 eV Ionisierungsenergie
(isotopenbereinigt für ^{11}B)

a durch Überlagerung nicht exakt zu bestimmen

4 Experimenteller Teil

4.1 Arbeitstechnik

Auf Grund der Oxidations- bzw Hydrolyseempfindlichkeit der Dibor-Verbindungen wurden alle Versuche unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Es wurden Schlenkglasgeräte verwendet, die vor Benützung im HV ausgeheizt wurden.

Die Lösungsmittel wurden nach gängigen Labormethoden je nach Art mit P_2O_5 , K oder Na unter Stickstoff getrocknet. Für die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen standen die Geräte Varian EM-360 (1H), Varian A-60 (1H), Varian HA-100 (^{11}B), Varian FT 80 (^{11}B ; ^{13}C) und Bruker WP 200 (1H ; ^{11}B ; ^{13}C ; ^{31}P) zur Verfügung. Als Standards dienten internes TMS (1H ; ^{13}C); internes C_6D_6 ($\delta^{13}C$ 128.0 ppm) und internes $CDCl_3$ ($\delta^{13}C$ 77.1 ppm), (die erhaltenen Werte wurden auf TMS umgerechnet); externes $BF_3 \cdot OEt_2$ (^{11}B) und externe 85% H_3PO_4 (^{31}P). Verschiebungen zu tiefem Feld gegenüber dem Standard tragen positives Vorzeichen und sind in ppm angegeben.

IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 325-IR-Spektrometer aufgezeichnet. Flüssigkeiten wurden als Kapillarfilm und Feststoffe als KBr-Preßling oder in Nujol- bzw Hostaflon-Suspension aufgenommen.

Für massenspektroskopische Untersuchungen stand ein Atlas CH 7 Gerät zur Verfügung. Flüssige Proben wurden über den Einspritzblock zugeführt und Festsubstanzen in einem Glasröhrchen direkt vor die Ionenquelle gebracht.

Für die Berechnung der Molekülionenmuster wurde ein Programm von Herrn Dipl.Phys.F.Bachmann (für Olivetti P 6060) verwendet.

Analysen: C, H und N wurden durch Verbrennung im Mikroanalytischen Labor des Anorganischen Instituts bestimmt. Bei besonders empfindlichen Substanzen entstanden oft Fehler durch unzureichende Schutzmaßnahmen.

Bor wurde nach Aufschluß mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ alkalimetrisch als Mannitoborsäure bestimmt.

Die Schmelzpunkte wurden im abgeschlossenen Kapillarröhrchen bestimmt und unkorrigiert angegeben.

4.2 Ausgangsverbindungen

Als Handelspräparate standen zur Verfügung:

BF_3 , BCl_3 , BBr_3 (Elektroschmelzwerk Kempten); N,N'-Dimethylethylendiamin (Ega-Chemie); 1,4,8,11-Tetrazatetracyclodecan (Ega-Chemie); Li^tBu , LiBu (Metallgesellschaft); Me_2NH , H_2NMe (BASF-Ludwigshafen).

Für die Überlassung folgender Substanzen sei den Spendern im Arbeitskreis herzlich gedankt:

$(\text{Me}_2\text{Si})_3\text{S}_2$, $(\text{Me}_2\text{SnS})_3$, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2\text{C}=\text{S})$ (Dr.T.Taeger); Me_3SiSMe , BI_3 (R.Staudigl); $(\text{CH}_2\text{S})_2\text{Pb}$, $(\text{HCSNa})_2$, $(\text{HCSCH}_2\text{Ph})_2$ (Dr.R.Goetze); PCl_3 (V.Thorn); $(\text{MeBrB})_2\text{NSiMe}_3$ (Dr.K.Barlos); $(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{BMe}$ (Dr.H.Fußstetter); Pyridin (Dr.L.Waldmann); $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}$, $\text{B}(\text{NEt}_2)_3$, BBr_2NEt_2 , MeBBr_2 (Dr.B.Wrackmeyer); $\text{MeB}(\text{SMe})_2$, $\text{Pb}(\text{SMe})_2$ (R.Köhl); LiSnMe_3 , LiMe (W.Biffar); $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ (Dr.H.Berger).

Nach Literaturvorschriften wurde erhalten:

$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4^{74)}$; $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2^{64)}$; $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NMe}_2)_2^{64)}$; $\text{B}_2(\text{NEt}_2)_4^{74)}$; $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NEt}_2)_2$ aus $\text{B}_2(\text{NEt}_2)_4$ und BBr_3 analog⁶⁴⁾; $\text{B}_2(\text{OMe})_4^{64)}$; $(\text{H}_2\text{CNMe})_2\text{B}-\text{B}(\text{MeNCH}_2)_2^{82)}$.

$B(NMe_2)_3$ ¹⁸⁴), $B(NMe_2)_2Cl$ ⁶⁴), $B(NEt_2)_2Cl$ ¹⁸³), $(CH_2S)_2BCl$ ⁵⁸),
 $B(SMe)_3$ ⁵⁵), $MeBBr_2$ ¹⁸²).
 $(Me_2SiS)_3$ ¹⁷⁹), $(Me_2SiS)_2$ ¹⁸⁰), $(Me_2Si)_4S_2$ ¹⁸¹), $Me_2Si(NHMe)_2$ ¹⁸⁸),
 $(Me_2SiNMe)_3$ ¹⁸⁷), $SnMe_4$ ¹⁸⁹), Me_3SnCl ¹⁹⁰), $(Me_3Sn)_2NMe$ ¹⁸⁵),
 $(HCSNa)_2$ ¹⁸⁶), $C_6H_4S_2Na_2$ aus $C_6H_4S_2C=S$ analog¹⁸⁶), $C_6H_4S_2Pb$
durch Umsetzung von $C_6H_4S_2Na_2$ mit $PbAc_2$.

4.3 Beschreibung der Versuche

Versuch 1

Darstellung von 4,5-Bis(dimethylamino)-2,2-dimethyl-1,3-dithia-2-sila-4,5-diborolan, 5

a) Zu 8.65 g $(\text{Me}_2\text{SiS})_3$ (32.0 mmol), drei Tropfen Pyridin und 15 ml CH_2Cl_2 wurden unter Rühren 8.7 g $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ (48.0 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Danach wurde 3d unter Rückfluß gehalten. Anschließend kühlte man die Lösung auf -10°C . Nach drei Tagen saugte man die gebildeten Kristalle von 5 in der Kälte ab und kristallisierte mehrmals um, einschließlich der Produkte, die durch Einengen der Filtrate gewonnen wurden. 5 fällt in großen Quadern an, die bei $108-109^\circ\text{C}$ schmelzen. Zur Reinigung kann 5 auch bei $60^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr sublimiert werden.

Ausbeute : 9.88 g 5 (89%)

b) Analog a) wurden durch Umsetzung von 9.26 g $(\text{Me}_2\text{SiS})_2$ (51.4 mmol) und 9.31 g $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ (51.4 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 10.3 g 5 (86%) erhalten.

Der Heterocyclus ist in kaltem Pentan und CH_2Cl_2 schwer löslich, mäßig gut in Ether, Kohlenwasserstoffen, halogenierten Kohlenwasserstoffen und Benzol.

c) 0.87 g (5 mmol) $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ in 3 ml CH_2Cl_2 wurden mit 1.19 g (5 mmol) $(\text{Me}_2\text{Si})_3\text{S}_2$ bei -30°C versetzt. Nach dem Auftauen erhitze man 20h unter Rückfluß. Die ^1H -NMR-spektroskopische Kontrolle zeigte, daß nur $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ ($\delta^1\text{H}$ 0.57 ppm)¹⁵⁰⁾ entstanden ist. Die Isolierung von 5 erfolgte analog a).

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Si}$ (232.1)

Ber: C 31.05 H 7.82 N 12.07

Gef: C 29.77 H 7.78 N 12.14

Molmasse gef. 232 (massenspektroskop., ^{11}B)

Versuch 2

Darstellung von 2,3,5,6-Tetrakis(dimethylamino)-1,4-dithia-2,3,5,6-tetraborinan, 6

a) Unter Rühren tropfte man zu 3.22 g 5 (13.9 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 2.51 g $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ (13.9 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 . Nach 3h Kochen unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel im WSV abgezogen, der Rückstand mit einem Tropfen Pyridin versetzt und 3h bei 140°C gehalten. Beim Abkühlen bildete sich ein Kristallkuchen, aus dem man bei 10^{-2} Torr alles Flüchtige (Me_2SiCl_2) ($\delta^1\text{H}$ 0.78 ppm)¹⁵⁰⁾ entfernte. Der Rückstand sublimierte bei $110^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr. Man erhielt 3.04 g 6 (77%) von Fp. 153°C .

6 löst sich gut in Benzol und mäßig in Pentan, aus dem es umgelöst werden kann.

b) Zu 4.70 g $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ (26.4 mmol) tropfte man unter Rühren eine Lösung von 7.11 g $\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NMe}_2)_2$ (26.4 mmol) in 25 ml Hexan. Nach 2d Erhitzen unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel im Vakuum verjagt, ein Tropfen Pyridin zugesetzt, und 1d auf 140°C erhitzt. Entstandenes Me_3SiBr ($\delta^1\text{H}$ 0.58 ppm)¹⁵⁰⁾ wurde im ÖV in eine Falle abgezogen, und 6 bei $110^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr sublimiert. Nach Resublimation erhielt man 3.81 g (46%) 6.

c) 5.15 g $(\text{Me}_2\text{SiS})_3$ (19.07 mmol) und 10.35 g $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ (57.22 mmol) wurden ohne Lösungsmittel 12h auf 100°C und 2d auf 130°C erwärmt. Durch Sublimation bei $60-70^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr

wurden 5.6 g 5 verunreinigt mit wenig 6 isoliert. In der Kühlfalle wurden Me_2SiCl_2 ($\delta^1\text{H}$ 0.78 ppm)¹⁵⁰⁾ und $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ ($\delta^1\text{H}$ 2.68 und 2.70 ppm) nachgewiesen.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{B}_4\text{N}_4\text{S}_2$ (283.7)

Ber: C 33.87 H 8.53 N 19.75

Gef: C 32.89 H 8.23 N 19.58

Molmasse gef. 284 (massenspektroskop., ^{11}B)

Versuch 3

Darstellung von 5,6-Bis(dimethylamino)-2,2,3,3-tetramethyl-1,4-dithia-2,3-disila-5,6-diborinan, 7

Unter Rühren tropfte man zu 3.3 g $(\text{Me}_4\text{Si}_2\text{S})_2$ (11.1 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 2.02 g $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ (11.1 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 . Nach Zugabe von zwei Tropfen Pyridin wurde einen Tag unter Rückfluß erwärmt. Das Lösungsmittel verjagte man bei 100 Torr und destillierte $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{Cl}_2$ ($\delta^1\text{H}$ 0.57 ppm) bei 42°C/18 Torr (148°C/750 Torr)¹⁵¹⁾ ab. Bei 68°C/10⁻³ Torr destillierte 7 zu 30% verunreinigt (2.52 g) über. Durch dreimalige Redestillation (30 cm Kolonne) bei 64°C/10⁻³ Torr konnten die Verunreinigungen unter hohen Substanzverlusten beseitigt werden.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Si}_2$ (290.2)

Ber: C 33.11 H 8.34 N 9.65

Gef: C 33.98 H 8.55 N 9.26

Molmasse gef. 290 (massenspektroskop., ^{11}B)

Versuch 4

Darstellung von 2,3-Bis(dimethylamino)-5-diethylamino-1,4-dithia-2,3,5-triborolan, 8a

0.86 g 5 (3.7 mmol) wurden zusammen mit einem Tropfen Pyridin und 0.9 g $(C_2H_5)_2NBBR_2$ (3.7 mmol) 4d bei 60-70°C gerührt. Entstandenes Me_2SiBr_2 (δ^1H 1.10 ppm)¹⁵⁰⁾ zog man bei 1 Torr in eine Falle ab. Die fraktionierte Destillation des Rückstandes brachte beim Sdp. 94-96°C/10⁻³ Torr 0.62 g (65%) nahezu reines 8a (1H -NMR) als farblose, zähe Flüssigkeit. Im Rückstand wurde $(Et_2NBS)_3$ ($\delta^{11}B$ 36.9 ppm, δ^1H 1.18 (T), 3.28 ppm (Q) J_{HCCH} 7 Hz) identifiziert⁴⁾.

$C_8H_{22}B_3N_3S_2$ (256.8)

Ber: C 37.41 H 8.63 N 16.36

Gef: C 36.08 H 8.09 N 15.75

Molmasse gef. 257 (massenspektroskop., ^{11}B)

Versuch 5

Darstellung von 2,4-Bis(dimethylamino)-5-methylthio-1,3-dithia-2,4,5-triborolan, 8b

Bei Raumtemperatur gab man zu 2.42 g 5 (10.4 mmol) gelöst in 20 ml CH_2Cl_2 2.5 g $MeB(SMe)_2$ (20.8 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 . Nach 3-stündigem Erwärmen unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand 4h auf 130°C erhitzt. Danach wurde fraktioniert destilliert. Bei 56-57°C/20 Torr ging ein 1:1 Gemisch von $MeB(SMe)_2$ und $MeB(SMe)NMe_2$ mit etwas $(Me_2SiS)_2$ [$MeB(SMe)_2$ δ^1H 0.87 (1), 2.22 (2) ppm, $\delta^{11}B$ 66.6 ppm; $MeB(SMe)NMe_2$ δ^1H 0.5 (1), 2.02 (1), 2.72 (1), 2.78 (1) ppm,

$\delta^{11}\text{B}$ 43.7 ppm¹¹³); $(\text{Me}_2\text{SiS})_2$ ^1H 0.73 ppm¹⁵⁰)] über, bei 68-85°C/10⁻² Torr ein Substanzgemisch (Hauptsignale $\delta^1\text{H}$ 2.93, 2.20, 0.67, 0.62 ppm und 8b), wobei sich im Kühler Kristalle abschieden. Diese wurden in Benzol gelöst und zusammen mit dem Rückstand bei 65°C/10⁻³ Torr sublimiert. Nach Resublimation wurden 1.40 g 8b (58%) von Fp. 73-74°C erhalten.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{B}_3\text{N}_2\text{S}_3$ (231.8)

Ber: C 25.91 H 6.52 N 12.09

Gef: C 25.36 H 6.60 N 11.84

Molmasse gef. 232 (massenspektroskop., ¹¹B)

Versuch 6

Umsetzung von 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-cyclo-1,3,5-trithia-2,4,6-tristannan mit Bis(dimethylamino)dichlordiboran(4)

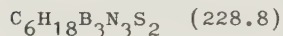
7.74 g $(\text{Me}_2\text{SnS})_3$ (14.4 mmol) gelöst in 25 ml CH_2Cl_2 wurden mit 3.9 g 1a (21.5 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 sowie drei Tropfen Pyridin versetzt und 4d unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im WSV abgezogen und der Rückstand der Destillation unterworfen. Bei stark schwankenden Siedetemperaturen zwischen 40 und 70°C/10⁻² Torr und Badtemperaturen von 90-100°C destillierten 4.6 g eines 2:1 Gemisches von 1a ($\delta^{11}\text{B}$ 37.5 ppm¹⁵⁰) und festem $(\text{Me}_2\text{ClSn})_2\text{S}$ ($\delta^1\text{H}$ 1.22 ppm)¹⁷) über, das durch Ausfällen des Distannthians mit Pentan getrennt und spektroskopisch identifiziert werden konnte. Aus dem Destillationsrückstand sublimierten bei 95°C/10⁻³ Torr 0.72 g eines Gemisches, das zu 80% aus 2,3,5-Tris(dimethylamino)-1,4-dithia-2,3,5-triborolan, 8c (zur Charakterisierung von 8c siehe Versuch 7), sowie den Verunreinigungen 6

($\delta^1\text{H}$ 2.92, 2.87 ppm), $(\text{Me}_2\text{SnS})_3$ ($\delta^1\text{H}$ 0.84 ppm)¹⁵⁰) und einer weiteren, nicht identifizierten Zinnverbindung ($\delta^1\text{H}$ 0.74 ppm) besteht. Zurück blieb ein zäher "polymerer" Rückstand.

Versuch 7

Darstellung von 2,3,5-Tris(dimethylamino)-1,4-dithia-2,3,5-triborolan, 8c

1.9 g 6 (6.6 mmol) und 0.9 g $(\text{Me}_2\text{NBO})_3$ (4.4 mmol) wurden in 50 ml Toluol gelöst und, nach Zugabe von zwei Tropfen Pyridin, 2d unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man durch fraktionierte Sublimation bei $40^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr $(\text{Me}_2\text{NBO})_3$ ($\delta^1\text{H}$ 2.64 ppm, $\delta^{11}\text{B}$ 20.9 ppm)¹⁵²) und bei $70^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 8c. Nach Resublimation wurden 0.56 g 8c (37%) vom Fp. $72\text{--}74^\circ\text{C}$ isoliert.



Ber: C 31.50 H 7.93 N 18.37

Gef: C 29.93 H 8.36 N 18.19

Molmasse gef. 229 (massenspektroskop., ^{11}B)

Versuch 8

Thermolysen

Die Thermolysen wurden im NMR-Maßstab durchgeführt. Es wurden 0.2 - 0.4 g der Heterocyclen im angegebenen Lösungsmittel bei der bezeichneten Temperatur im geschlossenen Rohr thermolysiert, und der Reaktionsablauf ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt.

Die Signalzuordnungen erfolgten durch Spektrenvergleich mit

den Reinsubstanzen im gleichen Lösungsmittel. Die Verfolgung der Reaktionsabläufe wurde durch geringe Verschiebungsdifferenzen sowohl in den ^1H - als auch in den ^{11}B -Spektren stark erschwert. Eine sinnvolle Integration der einzelnen Signale und damit der Zugang zu quantitativen Aussagen war nicht möglich, so daß nur qualitative Betrachtungen angestellt werden.

Substanz	Dauer	Temperatur	Lösungsmittel	Bemerkungen
<u>5</u>	8d	140°C	Toluol	keine Zersetzung
<u>5</u>	8d	140°C	Tol/Py	keine Zersetzung
<u>6</u>	9d	120°C	Toluol	vollständige Zersetzung in <u>8c</u>
<u>6</u>	5d	120°C	Tol/Py	vollständige Zersetzung in <u>8c</u>
<u>6</u>	1d	120°C	Toluol (PhBNCH ₂ NCH ₃) ₂	vollständige Zersetzung in <u>8c</u> (PhBNCH ₂ NCH ₃) ₂ lag unverändert vor
<u>8c</u>	4d	120°C	Tol/Py	keine Zersetzung
<u>8c</u>	4d	120°C	Toluol	keine Zersetzung

Tab.1 : Thermolysen der Diborheterocyclen 5, 6 und 8c

Versuch 9

Umsetzung von 2,3,5,6-Tetrakis(dimethylamino)-1,4-dithia-2,3,5,6-tetraborinan, 6, mit Schwefel im Verhältnis 1:2

In einem NMR-Rohr wurden 27.1 mg 6 (0.096 mmol) und 7.6 mg Schwefel (0.23 mmol S) in Toluol 7 Tage auf 100-120°C erhitzt. Die ^1H -NMR-spektroskopische Kontrolle zeigte ein 1:1-Gemisch von 6 (δ ^1H 2.88, 2.64 ppm) und (Me₂NB)₂S₃ (δ ^1H 2.53 ppm)^{150). Im ^{11}B -NMR-Spektrum wurden mit 15% Anteil am Reaktionsgemisch}

zwei Signale bei 39.4 und 36.6 ppm beobachtet. Dies ist ein Hinweis auf Verbindungen mit Borthiinstruktur.

Versuch 10

Umsetzung von 2,3,5,6-Tetrakis(dimethylamino)-1,4-dithia-2,3,5,6-tetraborinan, 6, mit überschüssigem Schwefel

Ein NMR-Rohr wurde mit 53.1 mg 6 (0.19 mmol) und 36.5 mg Schwefel (1.14 mmol S) in 0.5 ml Benzol 6 Tage auf 100°C erhitzt. Unter laufender NMR-Kontrolle erfolgte vollständige Bildung von $(\text{Me}_2\text{NB})_2\text{S}_3$ ($\delta^1\text{H}$ 2.53 ppm)¹⁵⁰). Als Zwischenprodukt konnte mit 10% Anteil $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$ ($\delta^{11}\text{B}$ 38.4 ppm)¹⁵³) beobachtet werden.

Versuch 11

Umsetzung von 4,5-Bis(dimethylamino)-2,2-dimethyl-1,3-dithia-2-sila-4,5-diborolan, 5, mit Schwefel im Molverhältnis 1:1

3.28 g 5 (14.1 mmol) wurden mit 0.45 g Schwefel (14.1 mmol S) in 40 ml Benzol 7d unter Rückfluß gehalten. Die ^{11}B -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigte neben dem breiten Hauptsignal bei 44 ppm [5 und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{S}_3$ ¹⁵⁰)] mit einer Intensität bis 40% ein ^{11}B -NMR-Signal bei 37.9 ppm, das für ein dimethylamino-substituiertes Borthiin⁴³) spricht.

Nach Abziehen des Lösungsmittels lieferte die fraktionierte Sublimation bei 60°C/10⁻² Torr 2.0 g $(\text{Me}_2\text{NB})_2\text{S}_3$ ($\delta^1\text{H}$ 2.85 ppm, $\delta^{11}\text{B}$ 44.3 ppm)¹⁵⁰), das mit $(\text{Me}_2\text{SiS})_3$ ($\delta^1\text{H}$ 0.69 ppm)¹⁵⁰) und geringen Mengen 5 verunreinigt war. Bei 70-80°C/10⁻² Torr konnte 5 neben $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{S}_3$ identifiziert werden. Neben diesen

Verbindungen zeigt das NMR-Spektrum ein Signal bei 37.8 ppm, sowie die ^1H -Kernresonanz Signale bei 0.7 und 0.63 ppm.

Versuch 12

Umsetzung von 4,5-Bis(dimethylamino)-2,2-dimethyl-1,3-dithia-2-sila-4,5-diborolan, 5, mit überschüssigem Schwefel

In einem NMR-Rohr wurde 5 mit überschüssigem Schwefel und Benzol versetzt und 3d auf 80°C erhitzt. NMR-spektroskopisch erfolgte vollständige Bildung von $(\text{Me}_2\text{NB})_2\text{S}_3$ ($\delta^{11}\text{B}$ 45.1 ppm, $\delta^1\text{H}$ 2.51 ppm)¹⁵⁰⁾ und $(\text{Me}_2\text{SiS})_3$ ($\delta^1\text{H}$ 0.67 ppm)¹⁵⁰⁾.

Versuch 13

Darstellung von symm. Bis(dimethylamino)-bis(methylthio)-diboran(4), 23

6.06 g 1a (33.5 mmol) gelöst in 10 ml Toluol wurden langsam zu einer siedenden Suspension von 10.86 g $\text{Pb}(\text{SMe})_2$ (36.1 mmol) in 50 ml Toluol zugetropft. Nach 30 min Kochen unter Rückfluß wurde das Unlösliche bei RT abgefrittet und das Lösungsmittel bei 5 Torr in eine Falle kondensiert. Die Destillation des Rückstandes ergab bei $38^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 5.70 g 23 (83%).

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (203.97)

Ber: C 35.33 H 8.90 N 13.73

Gef: C 35.79 H 8.52 N 13.37

Molmasse gef. 232 (massenspektroskop., ^{11}B)

Versuch 14

Darstellung von 2-Bis(dimethylamino)boryl-1,3-dithia-2-borolen, 27a

Zu 3.54 g cis-1,2-Dimercaptoethylendinatriumsalz 29 (26.0 mmol), suspendiert in 60 ml Toluol, wurden bei 100°C Badtemperatur langsam 4.24 g 1a (23.4 mmol) in 18 ml Toluol zugetropft. Anschließend wurde 5h unter Rückfluß erhitzt und 12h bei RT gerührt. Nach dem Abfritten der Natriumsalze wurde das Lösungsmittel verjagt und 27a bei 45°C/10⁻³ Torr destilliert. Die Ausbeute an 27a, einer klaren Flüssigkeit, betrug 2.93 g (63%).

C₆H₁₄B₂N₂S₂ (199.93)

Ber: C 36.05 H 7.06 N 14.01

Gef: C 36.07 H 7.15 N 13.91

Molmasse gef. 200 (massenspektroskop., ¹¹B)

Versuch 15

Umsetzung von Bis(diethylamino)dibordibromid 4 mit cis-1,2-Dimercaptoethylen-Dinatrium, 29

Die Reaktion wurde mit 2.35 g 29 (17.8 mmol) und 4.28 g 4 (13.2 mmol) analog Versuch 14 durchgeführt. Die Destillation bei 94°C/10⁻³ Torr ergab 1.54 g (46%) eines Isomeren-Gemisches von 83% 28b und 17% 27e. Das Verhältnis der Isomeren wurde durch Integration der Ethylenprotonen [δ ¹H 6.03 ppm (28b) und 7.28 ppm (27e)] bestimmt.

C₁₀H₂₂B₂N₂S₂ (256.04)

Ber: C 46.91 H 8.66 N 10.94

Gef: C 46.84 H 8.99 N 11.39

Molmasse gef. 256 (massenspektroskop., ^{11}B)

Thermolyse:

Im geschlossenen NMR-Röhrchen wurden 0.056 g (0.22 mmol) des oben isolierten Gemisches aus 83% $\underline{\underline{28b}}$ und 17% $\underline{\underline{27e}}$ bei 80°C 3 Tage in C_6D_6 Lösung erhitzt. Die Reaktion wurde ^1H -spektroskopisch verfolgt. Es erfolgt langsame Umlagerung von $\underline{\underline{28b}}$ zu $\underline{\underline{27e}}$. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt neben den Resonanzen von $\underline{\underline{27e}}$ sehr kleine Signale bei 130.6 ppm (J_{CH} 182.2, J_{CCH} 8.9 Hz) [evtl. Bildung von B,B'-bis(1,3,2-dithiaborolen-2-yl)] sowie bei 44.2 und 15.9 ppm, die auf Bildung von $\text{B}_2(\text{NEt}_2)_4^{150}$ hinweisen.

Versuch 16

Darstellung von 2-(Chlor-dimethylamino-boryl)-1,3-dithia-2-borolen, $\underline{\underline{27b}}$

Zu 4.14 g $\underline{\underline{27a}}$ (20.7 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 tropfte man bei -40°C 2.84 g PCl_3 (20.7 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 . Nach der Zugabe wurde langsam auf RT erwärmt und 0.5h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel zog man im WSV ab und isolierte durch fraktionierte Destillation bei $24^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr Me_2NPCl_2 ($\delta^1\text{H}$ 2.83 (D) J_{PNCH} 13 Hz) 154) und bei $60^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 3.4 g $\underline{\underline{27b}}$ (86%).
 $\text{C}_4\text{H}_8\text{B}_2\text{NS}_2\text{Cl}$ (191.31)

Ber: C 25.11 H 4.22 N 7.32

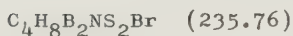
Gef: C 25.73 H 4.25 N 7.52

Molmasse gef. 191 (massenspektroskop., ^{11}B ; ^{35}Cl)

Versuch 17

Darstellung von 2-(Brom-dimethylamino-boryl)-1,3-dithia-2-borolen, 27c

3.4 g 27a (17.0 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wurden auf -40°C gekühlt und mit 3.15 g MeBr_2 (17.0 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam aufgetaut und 1h unter Rückfluß erhitzt. Lösungsmittel und $\text{MeB}(\text{NMe}_2)\text{Br}$ ($\delta^1\text{H}$ 0.71, 2.73, 2.93 ppm (1:1:1))¹¹³) wurden im ÖV in eine mit flüssigem N_2 gekühlte Falle gezogen, und der Rückstand destilliert. Bei $68^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr wurden 2.85 g 27c (71%) erhalten.



Ber: C 20.38 H 3.42 N 5.94

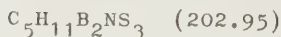
Gef: C 20.69 H 3.45 N 6.14

Molmasse gef. 235 (massenspektroskop., ¹¹B, ⁷⁹Br)

Versuch 18

Darstellung von 2-(Dimethylamino-methylthio-boryl)-1,3-dithia-2-borolen, 27d

Zu 2.0 g 27b (10.4 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 tropfte man bei RT 1.57 g Me_3SiSMe (13.1 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 und erhitzte das Gemisch 3d unter Rückfluß. Das Lösungsmittel, Me_3SiCl ($\delta^1\text{H}$ 0.38 ppm)¹⁵⁰) und überschüssiges Me_3SiSMe ($\delta^1\text{H}$ 0.27 ppm und 1.85 ppm (3:1))¹⁵⁰) wurden in eine Falle kondensiert, und 27d bei $58^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr abdestilliert. Die Ausbeute betrug 1.73 g 27d (82%).



Ber: C 29.59 H 5.46 N 6.90

Gef: C 30.16 H 5.53 N 6.36

Molmasse gef. (massenspektroskop., ^{11}B)

Versuch 19

Umsetzung von 2-(Brom-dimethylamino-boryl)-1,3-dithia-2-borolen $\underline{\underline{27c}}$ mit MeBBr_2

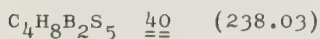
2.31 g $\underline{\underline{27c}}$ (9.8 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wurden mit 1.89 g MeBBr_2 (10.2 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 bei RT vereint und 3d unter Rückfluß erhitzt, wobei langsam ein gelbes, flockiges Festprodukt ausfiel. Die flüchtigen Produkte wurden in eine Falle gezogen [^1H -NMR-spektroskopisch handelt es sich neben CH_2Cl_2 um ein Gemisch aus MeBBr_2 (δ ^1H 1.42 ppm) und $\text{MeB}(\text{NMe}_2)\text{Br}$ (δ ^1H 0.71 ppm, 2.73 ppm, 2.93 ppm) 113) im Verhältnis 1.6:1], und der Rückstand der Destillation unterworfen. Trotz Badtemperaturen bis $120^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr gingen nur wenige Tropfen $\underline{\underline{27c}}$ über. Der gelbliche, feste Rückstand war weder in CH_2Cl_2 noch in Benzol löslich, so daß keine Kernresonanzspektren erhalten werden konnten. Eine Schmelzpunktbestimmung ergab ein langsame Zerfließen zwischen 132°C und 160°C .

Versuch 20

Reduktion von 2-Chlor-1,3,2-dithia-borolan mit Na/K-Legierung

31.98 g 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan (231.2 mmol) in 150 ml Benzol wurden bei RT mit einigen Tropfen flüssiger Na/K-Legierung versetzt. Nachdem keine Reaktion eingetreten war, wurde die Lösung langsam erhitzt. Erst im siedenden Benzol setzte die

Reaktion langsam ein (Das "Anspringen" der Reaktion ist an dem Auftreten von schwarzen Metallflittern und feinem schwarzen Staub erkennbar). Im Laufe einer Stunde fügte man langsam weitere Na/K-Legierung zu, bis insgesamt 12.3 g (256 mmol K / 10% Überschuß) zugefügt waren. Das Reaktionsgemisch wurde dann 8h unter Rückfluß gehalten, von den ausgefallenen Salzen abgefrittet, und das Benzol im WSV abgezogen. Nachdem die Lösung auf circa 50 ml eingeeengt war, fielen weiße Kristalle aus, die abgefrittet und mit Pentan gewaschen wurden. Nach weiterem Einengen fielen erneut Kristalle aus, die ebenfalls abgefrittet und mit Pentan gewaschen wurden. Die beiden Fraktionen wurden vereinigt und aus Toluol umkristallisiert. Iso- liert wurden 5.75 g Bis(1,3,2-dithiaborolanyl)-thian 40.



Ber: C 20.18 H 3.39

Gef: C 20.01 H 3.25

Molmasse gef. 238 (massenspektroskop., ¹¹B)

NMR-Daten: ¹H 3.43 ppm CDCl₃
¹¹B 63.8 ppm CDCl₃
¹³C 39.2 ppm CDCl₃
J_{CH} 144 Hz
J_{CCH} 3.7 Hz

Die Mutterlaugen wurden vereinigt, die Lösungsmittel abgezogen und der kristalline Rückstand im ÖV getrocknet. Es resultier- ten 12.11 g eines Gemisches aus 40 (δ ¹H 3.43 ppm) und Bis- (1,3,2-dithiaborolanyl)-1,2-dithiaethan 41⁷¹⁾ [δ ¹H 3.38 (2), 3.21 (1) ppm; δ ¹¹B 62.1 ppm; δ ¹³C 38.60, 34.69 ppm; J_{CH} 144 Hz].

Versuch 21

Darstellung von 2,3-Bis(dimethylamino)-1,4-dithia-2,3-diborinan, 24

5.14 g 1,3-Dithia-2-plumba-cyclopentan (17.2 mmol) wurden in 35 ml Toluol aufgeschlämmt und zum Rückfluß erhitzt. In die heiße Suspension tropfte man langsam 3.11 g $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ 1a (16.5 mmol; 4% Unterschuß), wobei sofort schmutzig weißes $PbCl_2$ ausfiel. Nach der Zugabe wurde noch weitere 20 min erhitzt, das Reaktionsgemisch abgekühlt, und die Bleisalze abgefrittet. Das Lösungsmittel wurde unter leichtem Erwärmen im WSV abgezogen, und die zurückbleibende Festsubstanz über eine "Feststoffdestille" bei $81-83^\circ C/10^{-3}$ Torr abdestilliert. Die Resublimation bei $70^\circ C/HV$ lieferte 1.64 g 24 (47%).

$C_6H_{16}B_2N_2S_2$ (201.95)

Ber: C 35.69 H 7.99 N 13.87

Gef: C 34.39 H 7.74 N 13.73

Molmasse gef. 202 (massenspektroskop., ^{11}B)

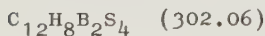
Thermolyse:

Im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen wurden 0.31 g 24 in 2 ml C_6D_6 9d auf $90^\circ C$ erhitzt. Der Restgehalt an 24 betrug ca 50%. Als Hauptprodukt der Zersetzung konnte 2-Dimethylamino-1,3,2-dithiaborolan spektroskopisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe [δ^1H 2.85 (2), 2.62 (3) ppm; $\delta^{11}B$ 45.9 ppm; $\delta^{13}C$ 42.30, 36.86 ppm in C_6D_6] nachgewiesen werden.

Versuch 22

Reaktion von $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ 1a mit dem Dinatriumsalz des 1,2-Dimercaptobenzols

5.4 g (29.0 mmol) des Dinatriumsalzes $C_6H_4S_2Na_2$ wurden in 55 ml Benzol auf $75^\circ C$ erhitzt und mit 4.73 g 1a (26.1 mmol / 10% Unterschuß) in 5 ml Benzol unter Rühren umgesetzt. Man kochte 14h unter Rückfluß und frittete bei RT vom Unlöslichen ab. Anschließend wurde im WSV auf circa 15 ml eingeeengt, wobei klare, nadelförmige Kristalle ausfielen. Die Kristalle wurden abgefrittet, mit Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet. Es resultierten 0.86 g B,B'-bis(3,4-benzo-1,3,2-dithiaborolan-2-yl) 45a (10.9% bezogen auf 1a) mit einem Schmelzpunkt von $164^\circ C$.



Ber: C 47.72 H 2.67

Gef: C 47.36 H 2.87

Molmasse gef. 302 (massenspektroskop., ^{11}B)

Die Mutterlauge wurde im WSV von den Lösungsmitteln befreit, und der verbleibende zähe Brei destilliert. Bei $66^\circ C/5$ Torr ging eine klare Flüssigkeit über, die nach Redestillation als Tris(dimethylamino)ethoxy-diboran(4) (1.03 g; 19.9% bezogen auf 1a) erkannt wurde.



Ber: C 48.31 H 11.65 N 21.12

Gef: C 47.55 H 11.77 N 21.12

Molmasse gef. 199 (massenspektroskop., ^{11}B)

NMR-Daten: $\delta^1\text{H}$ 2.71 (2.1), 2.62 (1), 1.16 (0.6) (T)
 J_{HCCH} 7 Hz, 3.78 (Q) ppm (in CH_2Cl_2)
 $\delta^{11}\text{B}$ 35.1 ppm (in CH_2Cl_2)

Der Destillationsrückstand wurde bei 70-80°C sublimiert. Das Sublimat wurde NMR-spektroskopisch als Gemisch aus 46 $\delta^1\text{H}$ 2.85 ppm (3.0), 7.30 ppm (M); $\delta^{11}\text{B}$ 42.7 ppm in CH_2Cl_2 , 45b $\delta^1\text{H}$ 2.68 (1.5), 7.35 ppm (M); $\delta^{11}\text{B}$ 33.4, 60.7 ppm in CH_2Cl_2 , sowie weiteren Verbindungen $\delta^1\text{H}$ 2.63 (1.2), 2.5 (1.0), 1.17 ppm (M), die nicht identifiziert werden konnten, erkannt.

Versuch 23

Umsetzung von Blei-3,4-benzo-1,3-dithiolat mit $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ 1a
4.78 g des Bleisalzes (13 mmol) und 2.12 g 1a (11.7 mmol, 10% Unterschuß) wurden in 40 ml Toluol 3d unter Rückfluß erhitzt. Durch Abfristen wurde vom Unlöslichen abgetrennt, und das Toluol bei 5 Torr in eine Falle gezogen. Aus der zurückbleibenden, zähen, gelben Masse sublimieren bei 80°C/HV 45b (43%) und 46 (57% durch Integration der NMe-Protonen). Durch mehrmalige fraktionierte Sublimation mit Badtemperaturen zwischen 70 und 80°C kann unter sehr großen Substanzverlusten 45b spektroskopisch rein (^1H -NMR) isoliert werden. Trotzdem erhielten wir nur unbefriedigende (N-Wert!) Analysenergebnisse, so daß auf eine Schmelzpunktbestimmung verzichtet wurde.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (249.99)

Ber: C 48.05 H 6.45 N 11.21

Gef: C 47.43 H 6.67 N 9.13

Versuche, durch fraktionierte Kristallisation eine Trennung

des Gemisches aus 45b und 46 zu erreichen, brachten in den Lösungsmitteln Benzol, Pentan, sowie in einem CH_2Cl_2 /Pentan Gemisch keinen Erfolg.

Versuch 24

Umsetzung von Nonamethylcyclotrisilazan 53 mit Bis(dimethylamino)dibordichlorid, 1a

Zu 8.77 g $(\text{Me}_2\text{SiNMe})_3$ (33.6 mmol) in 15 ml Hexan tropfte man bei RT langsam eine Lösung von 6.08 g (33.6 mmol) 1a in 12 ml Hexan. Das Gemisch stand dann 14h unter Rückfluß. Danach ergab die ^1H -NMR-Kontrolle, daß nur etwa die Hälfte der Ausgangsverbindungen reagiert hatte. Das Lösungsmittel wurde nun im WSV abgezogen und das Reaktionsgemisch bei 90°C 10h gerührt. Ca 65% der Edukte hatten danach gemäß ^1H -NMR-Analyse abreagiert. Zugabe von 4 ml CH_2Cl_2 und 14h Erwärmen unter Rückfluß beendeten die Reaktion. Das Lösungsmittel wurde bei 50 Torr in eine mit flüssigem N_2 gekühlte Falle gezogen und der Rückstand fraktioniert destilliert.

1. Fraktion : $27-28^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ 1.9 g

85% $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ (δ ^1H 2.66 ppm, δ ^{11}B 36.6 ppm)

24.2% bezogen auf eingesetztes $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$

12% $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ (δ ^1H 2.87, 2.85 ppm)

3.7% bezogen auf eingesetztes $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$

3% $(\text{Me}_2\text{SiNMe})_3$ (δ ^1H 0.05, 2.42 ppm)¹⁵⁰⁾

0.6% bezogen auf eingesetztes $(\text{Me}_2\text{SiNMe})_3$

2. Fraktion : $41^\circ\text{C}/\text{HV}$ 8.22 g

$(\text{ClMe}_2\text{SiNMe})_2\text{SiMe}_2$ [δ ^1H 0.25 (1), 0.5 (2), 2.52 (1) ppm]

80.6% bezogen auf eingesetztes $(\text{Me}_2\text{SiNMe})_3$

Der zähe Rückstand (3.23 g) löste sich in CH_2Cl_2 . Reaktion mit wässriger AgNO_3 -Lösung lieferte elementares Silber und AgCl . Das ^1H -NMR-Spektrum des Rückstands zeigt Signale, die das Vorliegen einer Kette $\text{Cl}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}-\text{B}(\text{NMe}_2)-\text{NMe}-\text{SiMe}_2-\text{NMe}-\text{SiMe}_2-\text{NMe}-\text{SiMe}_2\text{Cl}$ nahelegen ($\delta^1\text{H}$ 0.11, 0.15, 0.48, 2.66, 2.73, 2.82, 2.85, 2.88 ppm). Da aber 80.6% von $(\text{Me}_2\text{ClSiNMe})_2\text{SiMe}_2$ bezogen auf $(\text{Me}_2\text{SiNMe})_3$ isoliert wurden, sowie das Integral über den NMe- gegen den SiMe-Bereich größer als 7:4 ist, müssen noch weitere Verbindungen, die NMe-Signale liefern, im Rückstand vorhanden sein. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt ein breites Signal ($\text{h}_{1/2}$ 600 Hz) bei 37.5 ppm. Die ^1H -NMR-Spektren, die während des Ablaufs der Reaktion aufgezeichnet wurden, belegen, daß $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ und $(\text{ClMe}_2\text{SiNMe})\text{SiMe}_2$ im Molverhältnis 1:2 entstehen. Andere Zwischenprodukte waren nicht zu charakterisieren.

Versuch 25

Umsetzung von Nonamethylcyclotrisilazan 53 mit Bis(dimethylamino)dibordibromid, 1b

9.08 g $(\text{Me}_2\text{SiNMe})_2$ (34.7 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wurden bei -10°C mit 9.35 g 1b (34.7 mmol) in 60 ml CH_2Cl_2 versetzt. Anschließend wurde 3d unter ^1H -NMR-Kontrolle unter Rückfluß gekocht. Nachdem die Reaktion zu ca 90% abgelaufen war, wurde das Lösungsmittel im WSV entfernt und destillativ aufgearbeitet.

1. Fraktion : $33-36^\circ\text{C}/1$ Torr 4.1 g

$(\text{Me}_2\text{SiNMe})_3$ 1.42 g (4.9 mmol)

($\delta^1\text{H}$ 0.05 (2), 2.42 (1) ppm)¹⁵⁰⁾

$(\text{Me}_2\text{BrSi})_2\text{NMe}$ 1.00 g (3.2 mmol)⁹⁰⁾
 $(\delta^1\text{H}$ 0.72 (4), 2.66 (1) ppm)

$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ 2 1.67 g (8.5 mmol)
 $(\delta^1\text{H}$ 2.68 ppm)

2. Fraktion : 30-45°C/HV 0.9 g

$(\text{Me}_2\text{SiNMe})_3$ 53 0.11 g (0.41 mmol)
 (Summe aus Fraktion 1 und 2: 15.3% bezogen auf 53)

$(\text{Me}_2\text{BrSi})_2\text{NMe}$ 55b 0.61 g (2.01 mmol)
 (Summe aus Fraktion 1 und 2: 15% bezogen auf 53)

$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ 2 0.15 g (0.78 mmol)
 (Summe aus Fraktion 1 und 2: 25.2% bezogen auf 1b)

$\text{B}_2\text{Br}_2(\text{NMe}_2)_2$ 1b 0.07 g (0.25 mmol)
 $[\delta^1\text{H}$ 2.98 (1), 2.91 (1) ppm]
 (0.7% bezogen auf 1b)

3. Fraktion : 79-80°C/HV 8.2 g (20.9 mmol)

$(\text{BrMe}_2\text{SiNMe})_2\text{SiMe}_2$ $[\delta^1\text{H}$ 0.275 (1), 0.65 (2), 2.56 (1) ppm]
 $[60.2\%$ bezogen auf $(\text{Me}_2\text{SiNMe})_3]$

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_2\text{Si}_3$ (392.36)

Ber: C 24.49 H 6.17 N 7.14

Gef: C 24.70 H 6.28 N 7.05

Im Rückstand (3.2 g) konnte ¹H-NMR-spektroskopisch noch $(\text{BrMe}_2\text{SiNMe})_2\text{SiMe}_2$ 54b nachgewiesen werden. Weitere Signale fanden sich bei 0.09 ppm und im NMe-Bereich bei 2.79 und 2.76 ppm neben Signalgruppen bei 2.69, 2.92 und 3.0 ppm. 51a (Versuch 26) ließ sich nicht nachweisen. Zudem sollte es durch Destillation bei 50°C/ÖV (Versuch 26) zu isolieren sein und damit in Fraktion 2 vorliegen. Versuche, durch Umkristallisieren aus einem CH_2Cl_2 /Pentan-Gemisch weitere Ver-

bindungen zu isolieren, schlugen fehl.

Versuch 26

Darstellung von 4,5-Bis(dimethylamino)-1,3,2,2-tetramethyl-1,3-diaza-2-sila-4,5-diborolidin, 51a

Zu 8.33 g $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NHMe})_2$ (70.6 mmol) in 40 ml Hexan wurden 85.6 ml einer 1.65 m BuLi-Lösung (141.2 mmol) in Hexan bei RT zugetropft. Nach Zugabe erhitze man 2.5h unter Rückfluß. Anschließend wurden bei -40°C 12.78 g $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ (70.6 mmol) in 10 ml Hexan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf RT gebracht und 1h unter Rückfluß erhitzt. Den gebildeten Niederschlag trennte man mit einer G4-Fritte ab. Er wurde mit Hexan zweimal gewaschen, und danach das Lösungsmittel im WSV abgezogen. Nach Abnahme eines Vorlaufs zwischen $36-49^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ [^1H -NMR-spektroskopisch neben 51a und 52a, hauptsächlich $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ $\delta^1\text{H}$ 2.67 ppm und eine nicht identifizierte Verbindung $\delta^1\text{H}$ 2.62 ppm] destillierten bei $50^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ 10.2 g eines Gemisches aus 51a (ca 65%), 1,2,2,3,5,6,6,7-Octa-methyl-1,3,5,7-tetraza-2,6-disila-4,8-diborabicyclo-[3.3.0]-octan 52a (ca 30%) und eine nicht identifizierte Verbindung ($\delta^1\text{H}$ 2.62 ppm) (ca 5%) über. Durch Kristallisation aus Pentan bei -78°C wurden 6.2 g 51a (38.8%) erhalten. Nach Umkristallisieren schmolz 51a bei $36-37^\circ\text{C}$.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{B}_2\text{N}_4\text{Si}$ (226.02)

Ber: C 42.51 H 10.70 N 24.79

Gef: C 42.02 H 10.46 N 24.24

Molmasse gef. 226 (massenspektroskop., ^{11}B)

Nach Einengen der Mutterlauge kristallisierten bei -78°C

1.3 g des Bicyclus 52a aus, der nach Umlösen aus Pentan bei -20°C bei 97°C schmolz. Ausbeute 0.96 g 52a (5.3%)

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{B}_2\text{N}_4\text{Si}_2$ (254.10)

Ber: C 37.82 H 9.52 N 22.05

Gef: C 37.97 H 9.72 N 21.81

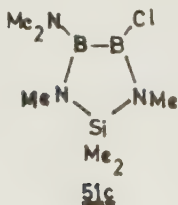
Molmasse gef. 254 (massenspektroskop., ^{11}B)

Versuch 27

Umsetzung von 4,5-Bis(dimethylamino)-1,3,2,2-tetramethyl-
-1,3-diaza-2-sila-4,5-diborolidin 51a mit $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ 1a

NMR-Versuch:

Bei -50°C wurden zu 51a in CH_2Cl_2 2 Tropfen $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ gegeben und das Röhrchen abgeschmolzen. Nach dem Auftauen wurde sofort ^1H -NMR-spektroskopisch vermessen. Neben $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ 2 ($\delta^1\text{H}$ 2.65 ppm) kann 51a nachgewiesen werden. Weitere Signale liegen bei -0.04; +0.04, 0.18; 2.72, 2.77, 2.87, 2.95 ppm; dies deutet auf die Bildung von 51c hin.



Das Röhrchen wurde danach 2d auf 80°C erwärmt. Die ^1H -NMR-Analyse zeigte als Hauptsignal 2 neben Signalen bei 0.14, 0.43 (evtl $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cl})\text{NR}$ - durch Sila-zerspaltung) 2.48, 2.87 (breit)

und 3.15 ppm. Die ^{11}B -Resonanz liegt bei 36.9 ppm (2, $\delta^{11}\text{B}$ 36.6 ppm) mit einer Schulter bei ~ 35.9 ppm.

Versuch 28

Darstellung von 4,5-Dichlor-1,2,2,3-tetramethyl-1,3-diaza-2-sila-4,5-diborolidin, 51b

5.51 g PCl_3 (40.1 mmol, 66% Überschuß) in 5 ml CH_2Cl_2 tropfte man bei RT schnell zu einer Lösung von 3.03 g 51a (13.39 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 . Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde 5 min bei RT gerührt und anschließend CH_2Cl_2 , überschüssiges PCl_3 ($\delta^{31}\text{P}$ 222.9 ppm)¹⁵⁰⁾ und entstandenes Me_2NPCl_2 ($\delta^1\text{H}$ 2.83 ppm, J_{PNCH} 13 Hz; $\delta^{31}\text{P}$ 167.6 ppm)¹⁵⁴⁾ im HV abgezogen. Der feste Rückstand wurde bei 60°C/HV sublimiert. Nach Resublimation bei 55°C/HV wurden 1.99 g (68%) 51b vom Smp. 74°C erhalten.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Si}$ (208.77)

Ber: C 23.01 H 5.79 N 13.42

Gef: C 22.77 H 5.86 N 13.57

Molmasse gef. 208 (massenspektroskop., ^{11}B , ^{35}Cl)

Versuch 29

Reduktion von Bis(methylbromboryl)trimethylsilylamin 59 mit Na/K-Legierung

7.38 g 59 (24.8 mmol) wurden in 30 ml Hexan unter Rückfluß erhitzt und 3 g Na/K-Legierung (63.0 mmol K/ 27% Überschuß) langsam zugetropft. Das Gemisch wurde 3h unter Rückfluß gehalten. Nach Abkühlung auf RT, zog man das Lösungsmittel im WSV ab. Die ^1H -NMR-Analyse ergab, daß 59 [$\delta^1\text{H}$ 1.06 (2), 0.35 (3) ppm]⁹⁰⁾ unverändert vorlag. 59 wurde sodann mit 30 ml Toluol und erneut mit 3 g Na/K-Legierung versetzt und

2h unter Rückfluß erhitzt. Dabei entstand eine dunkelbraune Lösung. Das Unlösliche wurde abgefrittet (G3) und bei 7 Torr das Lösungsmittel in eine mit flüssigem N₂ gekühlte Falle gezogen. In der Falle war NMR-spektroskopisch neben Toluol BMe₃ (δ ¹¹B 87.1 ppm; 86.8 ppm¹⁵⁷) nachzuweisen. Die ¹H-NMR-Analyse des Rückstandes zeigte nicht aufgelöste Signale zwischen 0.65 und 0.1 ppm. Bis 160°C Badtemperatur/10⁻³ Torr konnte keine Fraktion durch Destillation erhalten werden. Auf die weitere Aufarbeitung wurde verzichtet.

Versuch 30

Umsetzung von B₂Cl₂(NMe₂)₂ 1a mit Heptamethyldisilazan 60 im Molverhältnis 1:2

3.34 g (Me₃Si)₂NMe (19.1 mmol) in 6 ml CH₂Cl₂ wurden bei -70°C mit 1.73 g 1a (9.55 mmol) in 3 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach Auftauen wurde das Reaktionsgemisch unter ¹H-NMR-Kontrolle 5d unter Rückfluß erhitzt. Lösungsmittel und Me₃SiCl (δ ¹H 0.41 ppm)¹⁵⁰ wurden bei 10 Torr in eine mit flüssigem N₂ gekühlte Falle gezogen, und der Rückstand noch 2h auf 70°C erhitzt. Die Destillation lieferte bei 47 bis 85°C/HV bei Badtemperaturen bis 130°C wenige Tropfen einer klaren Flüssigkeit, deren ¹H chem. Verschiebung 0.08 (3), 2.69, 2.63, 2.55 ppm (5.7) betrug und mit δ ¹¹B 38.3 ppm die Bildung von Me₂N(Cl)B-B(NMe₂)NMeSiMe₃ nahelegte. Weitere Signale mit geringerer Intensität lagen bei 0.12 und 2.57 ppm. Der Rückstand zeigte ¹H-spektroskopisch breite Signalgruppen zwischen 2.87 und 2.5 ppm sowie 0.16 und 0.09 ppm. In der Falle konnte (Me₃Si)₂NMe (δ ¹H 2.43 (1), 0.07 (6) ppm)

nachgewiesen werden.

Versuch 31

Umsetzung von $B_2Br_2(NMe_2)_2$ 1b mit $(Me_3Si)_2NMe$ 60 im Molverhältnis 1:1

NMR-Versuch:

0.323 g $B_2Br_2(NMe_2)_2$ (1.2 mmol) wurden mit 0.180 g 60 (1.02 mmol) und 1.5 ml CH_2Cl_2 versetzt, das Röhrchen abgeschmolzen und 2h auf 80°C unter 1H -NMR-Kontrolle erhitzt. 1H -NMR-spektroskopisch wird die Bildung von Me_3SiBr (δ 1H 0.58 ppm) beobachtet. Im NMe-Bereich wächst ein "breiter Berg" (3.0 - 2.5 ppm), aus dem die Peaks von 1b (δ 1H 2.93, 2.85 ppm) und ein weiteres Signal bei 2.63 ppm (2) herausragen.

Versuch 32

Darstellung von 1,4-Dimethyl-2,3,5,6-tetrakis(dimethylamino)-1,4-diaza-2,3,5,6-tetraborin, 58

Zu 3.80 g $(Me_3Sn)_2NMe$ 61 (10.7 mmol) in 25 ml Pentan tropfte man bei -78°C 1.93 g $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ (10.7 mmol) in 10 ml Pentan. Es fiel ein weißer Niederschlag aus, der beim Auftauen bei -30°C in Lösung ging. Bei RT konnte durch 1H -NMR-Analyse $Me_2N(Cl)B-B(NMe_2)NMeSnMe_3$ 62 (δ 1H 0.25 (3), 2.62 (2), 2.76 (1), 2.86 (1), 2.89 (1) ppm) nachgewiesen werden. Das Reaktionsgemisch wurde 4h unter Rückfluß gekocht (die NMR-Analyse zeigte keine weitere Reaktion an) und nach Zugabe von 20 ml CH_2Cl_2 weitere 14h gekocht. Im HV wurden die flüch-

tigen Verbindungen in eine mit flüssigem N_2 gekühlte Falle gezogen (Lösungsmittel und laut 1H -NMR Me_3SnCl δ^1H 0.62 ppm, J_{SnCH} 58 Hz)¹⁵⁰). Der feste Rückstand wurde zweimal bei $80^\circ C/10^{-3}$ Torr sublimiert, und 0.75 g 58 (50.5%) vom Smp. $121^\circ C$ erhalten.



Ber: C 43.26 H 10.89 N 30.27

Gef: C 41.4 H 10.67 N 30.25

Molmasse gef. 278 (massenspektroskop., ^{11}B)

Versuch 33

Umsetzung von Heptamethyldistannazan 61 mit Bis(dimethylamino)dibordichlorid 1a. Darstellung von B-(Dimethylamino, chlor)-B'-(dimethylamino, methyltrimethylstannylamino)-diboran(4), 62

Zu 6.75 g 61 (18.9 mmol) in 30 ml Pentan wurden bei $-70^\circ C$ 1.71 g 1a (9.5 mmol) in 10 ml Pentan zugegeben. Bei der Zugabe fiel ein weißer Niederschlag aus, der sich bei $0^\circ C$ auflöste. Die Reaktanden wurden bei RT 8d gerührt. Pentan zog man im WSV ab, Me_3SnCl wurde im ÖV in eine Falle kondensiert (δ^1H 0.62 ppm), und wenig $(Me_3Sn)_2NMe$ bei $22^\circ C/HV$ (δ^1H 0.17 ppm, J_{SnCH} 54 Hz, 2.88 ppm)¹⁵⁰) abdestilliert. Bei $58-59^\circ C$ destillierten 1.42 g 62 (44%) ab.



Ber: C 28.42 H 7.16 N 12.43

Gef: C 29.08 H 7.25 N 12.74

Aus dem Destillationsrückstand ließen sich bei Verwendung

einer Mikrodestillationsapparatur bei 102°C/HV noch 0.4 g (8%) Bis(dimethylamino)-bis(methyltrimethylstannylamino)-diboran(4) 63 isolieren, das durch ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektroskopie identifiziert wurde.

C₁₂H₃₆B₂N₄Sn₂ (495.45)

Versuch 34

Versuche zur Darstellung von 2,3-Bis(dimethylamino)-1,4-dimethyl-1,4-diaza-2,3-diborin, 65a

a) 3.08 g N,N'-Dimethylethyldiamin 67 (35 mmol) und 7.78 g NEt₃ (77 mmol / 10% Überschuß) wurden in 60 ml Hexan vorgelegt und bei -30°C mit 6.33 g B₂Cl₂(NMe₂)₂, 1a, in 10 ml Hexan versetzt. Es resultierte ein breiartiges Reaktionsgemisch, das 17h unter Rückfluß gekocht wurde. Das Unlösliche frittete man ab und wusch den Niederschlag dreimal mit 10 ml Hexan. Das Filtrat wurde im WSV vom Hexan befreit und der Rückstand bei 3 Torr über eine 15 cm Vigreux-Kolonne destilliert. Es wurden zwei Fraktionen bei Siedebereichen von 70-71°C (3.07 g) und 71-75°C (0.57 g) abgenommen. Die erste Fraktion bestand nach ¹H-NMR-Analyse zu ca 40% aus B₂(NMe₂)₄ 2, ca 40% 2-Bis(dimethylamino)boryl-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin 66a und ca 20% B,B'-Bis-(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl) 64. Die zweite Fraktion enthielt ca 55% 64, 30% 66a und 15% 2.

b) 1.72 g N,N'-Dimethylethyldiamin 67 (19.5 mmol) in 30 ml Hexan wurden bei RT mit 24.7 ml einer 1.58 m BuLi-Lösung (39 mmol) in Hexan versetzt und 2h unter Rückfluß erhitzt. Darauf wurde zu der gebildeten Suspension bei

-60°C 5.25 g $B_2Br_2(NMe_2)_2$ (19.5 mmol) in 10 ml Hexan gegeben. Nach langsamen Auftauen (1h) wurde 1h unter Rückfluß erhitzt, die Salze abgefrittet, und das Lösungsmittel im WSV abgezogen. Der Rückstand wurde über eine 75 cm Drehbandkolonne bei 2 Torr destilliert. Es wurden drei Fraktionen bei 58-62°C (0.3 g), 62-64°C (1.1 g) und 64-65°C (1.6 g) abgenommen. Die erste Fraktion enthielt zu ca 65% $B_2(NMe_2)_4$ 2 und 35% 66a. Die zweite Fraktion bestand aus ca 70% 66a, 20% 64 und 10% 2 und die dritte Fraktion aus ca 75% 2,3-Bis(dimethylamino)-1,4-dimethyl-1,4-diaza-2,3-diborin 65a, 15% 66a und 10% 64.

c) 0.88 g 67 (10 mmol) in 40 ml Hexan wurden bei RT mit 13 ml einer 1.54 m BuLi-Lösung in Hexan versetzt und 4h unter Rückfluß gekocht. Zu der heißen Suspension wurden 1.81 g $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ (10 mmol) in 20 ml Hexan gegeben und eine weitere halbe Stunde erhitzt. Die Salze frittete man ab, und verjagte das Lösungsmittel im WSV. Der Rückstand wurde bei 45-52°C/ÖV über eine Kurzwegdestille übergetrieben und 1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht. Es resultierte ein Gemisch aus 2 (ca 25%), 64 (ca 25%), 65a (ca 30%) und 66a (ca 20%).

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen 2, 64, 65a und 66a sind der Tabelle auf S. 91 zu entnehmen.

Die Integration der 1H -NMR-Spektren liefert durch die geringen Verschiebungsdifferenzen der Signale nur sehr ungenaue Werte, so daß die prozentualen Angaben nur als Größenordnung verstanden werden sollen.

Eine Probe der dritten Fraktion aus Versuch 34b mit 75%

Anteil an 65a, 15% 66a und 10% 64, die 5 Monate bei 0°C aufbewahrt wurde, zeigt dann ¹H-NMR-spektroskopisch ca 5% 65a, 85% 66a und 10% 64.

Versuch 35

Versuch der Komproportionierung von $B_2(NMe_2)_4$ 2 mit B,B'-Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl) 64

0.112 g 64 (0.576 mmol) wurden im NMR-Rohr mit 0.114 g 2 (0.575 mmol) und 2 ml CH_2Cl_2 versetzt und 2d auf 50°C erhitzt. Die ¹H-NMR-spektroskopische Kontrolle zeigte, daß 2 und 64 unverändert vorlagen. Auch die Zugabe von 2 Tropfen Pyridin bzw einer Spaltelspitze $(Me_2NH_2)Cl$ bei jeweils weiteren 2d Erwärmen auf 50°C führte zu keiner Veränderung.

Versuch 36

Darstellung von 2,3-Bis(diethylamino)-1,4-dimethyl-1,4-diaza-2,3-diborin, 65b

1.42 g 67 (16.1 mmol) versetzte man mit 20.9 ml einer 1.54 m BuLi-Lösung in Hexan und kochte 2.5h unter Rückfluß. Bei -60°C tropfte man dann 5.24 g $(Et_2N)_2B_2Br_2$ (16.1 mmol) in 20 ml Hexan zu dieser Suspension. Nach langsamen Auftauen erhitze man 0.5h unter Rückfluß. Das Unlösliche wurde abgefrittet, das Lösungsmittel vom Filtrat im WSV abgezogen und 65b bei 69-72°C/HV über eine 10 cm Vigreux-kolonne abdestilliert (3.52 g, 86%).

$C_{12}H_{30}B_2N_4$ (252.02)

Ber: C 57.19 H 12.00 N 22.23

Gef: C 57.99 H 12.09 N 21.38

Molmasse gef. 252 (massenspektroskop., ^{11}B)

Versuch 37

Umlagerung von 2,3-Bis(diethylamino)-1,4-dimethyl-1,4-diaza-2,3-diborin, 65b zu 2-Bis(diethylamino)boryl-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin, 66b

0.073 g 65b in 2 ml CH_2Cl_2 , bzw 0.162 g 65b in 1 ml Benzol wurden in abgeschlossenen NMR-Röhrchen 2d bei 50°C unter ^1H -NMR-Kontrolle (je acht Spektren) thermolysiert. In beiden Lösungen erfolgte parallel die Abnahme von 65b und Bildung von 2-Bis(diethylamino)boryl-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin 66b. (Abb. 15 - 19, S. 88; spektroskopische Daten S. 91)

Die Umlagerungsgeschwindigkeit war in diesem Versuch also weder vom Lösungsmittel noch von der Konzentration abhängig. Zwischenprodukte konnten nicht beobachtet werden.

Versuch 38

Darstellung von [1.4;8.11]-Epidibora-1,4,8,11-tetrazacyclopentadecan, 73b

1.94 g 1,4,8,11-Tetrazacyclopentadecan (9.7 mmol) wurden in 35 ml Toluol gelöst, mit 1.92 g $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ 2 (9.7 mmol) versetzt und 6d unter Rückfluß erhitzt. Da während der gesamten Reaktionszeit nur sehr wenig Aminentwicklung beobachtet wurde, zog man das Toluol unter leichtem Erwärmen

im WSV ab und erhitzte auf 150°C, worauf schnell Amin frei wurde. Nach 1d wurde auf RT abgekühlt, wobei sich ein Kristallkuchen bildete.

Die ¹H-NMR-Untersuchung zeigte, daß ein Isomerengemisch aus 75% 73b und 25% 73a vorliegt [siehe Abb.22 : Das Isomerenverhältnis wurde durch Integration der Ethylenprotonen (73b 3.05, 73a 3.19 ppm) bestimmt]. Durch langsame Sublimation bei 85°C/HV konnte 73a in der ersten Fraktion auf ≈50% angereichert werden. Durch weitere Sublimation bei 90°C/HV konnte fast isomerenreines (94%) 73b erhalten werden. Durch Umkristallisieren der zweiten Fraktion aus Pentan fiel 73b (0.89 g; 42%) isomerenfrei vom Fp. 98°C an.

C10H20B2N4 (217.92)

Ber: C 55.12 H 9.25 N 25.71

Gef: C 52.83 H 9.44 N 25.60

Molmasse gef. 218 (massenspektroskop., ¹¹B)

Versuch 39

Umsetzung von B,B'-Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl) 64 mit BBr₃ im Molverhältnis 1:1

4.6 g 64 (23.7 mmol) in 20 ml Hexan wurden bei -20°C mit 5.94 g BBr₃ (23.7 mmol) in 5 ml Hexan versetzt. Bereits nach Zugabe von wenigen Tropfen BBr₃ fiel ein weißer Niederschlag aus. Darauf wurde die Kühlung entfernt und restliches BBr₃ bei RT zugegeben. Anschließend wurde 14h und nach Zugabe von 5 ml CH₂Cl₂ weitere 12h unter Rückfluß erhitzt, ohne daß sich der Niederschlag auflöste.

Der Niederschlag wurde abgefrittet, mit Pentan gewaschen

und im ÖV getrocknet. Es resultierten 9.23 g (88%) von $\underline{\underline{64}} \cdot \text{BBr}_3$ vom Fp. 153-154°C.

$\underline{\underline{64}} \cdot \text{BBr}_3$ löst sich gut in CH_2Cl_2 , während es in Pentan unlöslich ist.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{B}_3\text{Br}_3\text{N}_4$ (444.42)

Ber: C 21.62 H 4.54 N 12.61 Br 53.94

Gef: C 21.22 H 4.57 N 12.43 Br 51.85

Molmasse gef. 444 (massenspektroskop.)*

Versuch 40

Umsetzung von $\underline{\underline{64}} \cdot \text{BBr}_3$ mit BBr_3

3.43 g $\underline{\underline{64}} \cdot \text{BBr}_3$ (7.91 mmol) wurden in 20 ml Hexan suspendiert, bei RT mit 1.98 g BBr_3 (7.91 mmol) in 10 ml Hexan versetzt und 2h unter Rückfluß erhitzt. Das Festprodukt wurde abgefrittet, mit Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet. Es resultierten 5.17 g (95%) $\underline{\underline{64}} \cdot 2\text{BBr}_3$ vom Fp. 162-165°C.

$\underline{\underline{64}} \cdot 2\text{BBr}_3$ ist in CH_2Cl_2 extrem schwerlöslich.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{B}_4\text{Br}_6\text{N}_4$ (694.94)

Ber: C 13.83 H 2.90 N 8.06

Gef: C 13.86 H 3.49 N 8.11

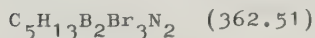
Da $\underline{\underline{64}} \cdot 2\text{BBr}_3$ mit schwachen Oxidationsmitteln (Oxidation der B-B-Bindung)¹⁰¹⁾ weder in schwach saurer noch in basischer Lösung aufzuschließen war, mußte in halbkonzentrierter HNO_3 mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt werden. Die Br - Analyse ergab darauf nur unbefriedigende Werte.

* Siehe Abb. 21 S.100

Versuch 41

Umsetzung von 1,2,3-Trimethyl-1,3,2-diazaborolidin 68 mit BBr_3

Zu 0.26 g 68 (2.33 mmol) in 5 ml Hexan wurden 0.58 g BBr_3 (2.33 mmol) in 10 ml Hexan bei -60°C gegeben. Es fiel sofort nach wenigen Tropfen BBr_3 -Lösung ein weißer Niederschlag aus, der nach 4h Rückflußkochen nicht in Lösung ging. Das Addukt wurde abgefrittet und im ÖV getrocknet. Man erhielt 2.51 g 68· BBr_3 (86%), Fp. $145-148^\circ\text{C}$.



Die Elementaranalysen ergaben nur unbefriedigende Werte.

Versuch 42

Umsetzung von Lithium(tert.-butyl) mit Bis(dimethylamino)-dibordihalogeniden im Molverhältnis 2:1

a) Darstellung von B-(tert.-butyl-dimethylamino)-B'-(chlor-dimethylamino)diboran(4), 82a

Zu 5.94 g 1a (32.8 mmol) in 20 ml Benzol tropfte man bei -40°C 45.4 ml einer 1.45 m Lösung von Li^tBu in Pentan (65.6 mmol). Nach der Zugabe wurde langsam aufgetaut, wobei bei 0°C ein Niederschlag ausfiel. Die Suspension wurde 1h unter Rückfluß erhitzt, der Niederschlag mit einer Fritte abgetrennt, und die Lösungsmittel im WSV abgezogen. Bei $36-38^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ destillierten 3.8 g (57%) 82a mit ca 5% 80a über. Eine Redestillation über eine 75 cm Drehbandkolonne bei $35^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ lieferte ^1H -NMR-spektroskopisch reines 82a. Die Analysenwerte weisen aber auf eine Verunreinigung mit 80a hin.

$C_8H_{21}B_2ClN_2$ (202.34)

Ber: C 47.49 H 10.46 N 13.84

Gef: C 50.41 H 10.71 N 13.84

Molmasse gef. 202 (massenspektroskop., ^{11}B , ^{35}Cl)

b) Darstellung von sym. Bis(tert.-butyl)-bis(dimethylamino)-
diboran(4), 80a

15.12 g 1b (56.1 mmol) wurden in 50 ml Hexan vorgelegt und bei RT langsam mit 80 ml einer 1.45 m Lösung von Li^tBu in Pentan (116 mmol/ 3% Überschuß) versetzt und 2d unter Rückfluß erhitzt. Der Niederschlag wurde abgefrittet, die Lösungsmittel im WSV abgezogen, und der Rückstand über eine 30 cm Vigreuxkolonne destilliert. Bei $56^\circ C/10^{-2}$ Torr erhielt man 10.49 g (83%) 80a.

$C_{12}H_{30}B_2N_2$ (224.02)

Ber: C 64.34 H 13.50 N 12.51

Gef: C 64.34 H 13.38 N 12.67

Molmasse gef. 224 (massenspektroskop., ^{11}B)

Anmerkung:

Bei der Darstellung von 80a empfiehlt es sich, einen geringen Überschuß an $tBuLi$ zu verwenden und mindestens zwei Tage im Rückfluß zu halten. Trotzdem erfolgte manchmal nicht vollständige Umsetzung, wobei im Falle von 1b $Br(NMe_2)BB(NMe_2)^tBu$ in Anteilen bis 10% 1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Destillativ ließ sich dieses Gemisch selbst über eine 75 cm Drhebandkolonne nicht vollständig trennen. Es empfiehlt sich daher eine chemische Reinigungsmethode. Dabei wird verunreinigtes 80a in CH_2Cl_2 mit überschüssigem Methanol versetzt und 1d unter Rückfluß erhitzt. Die Ver-

unreinigungen reagieren zu Methoxyderivaten, während 80a (siehe Versuch 51) nicht angegriffen wird. Eine destillative Aufarbeitung bereitet auf Grund der niedrigen Siedepunkte von Methoxyverbindungen (eine genaue Charakterisierung der entstehenden Produkte wurde nicht durchgeführt) keine Schwierigkeiten.

Thermolyse:

Im abgeschmolzenen NMR-Rohr überstand 80a in Substanz 14 stündiges Erhitzen auf 150°C.

Versuch 43

Umsetzung von Bis(diethylamino)dibordibromid, 4, mit ^tButyllithium im Molverhältnis 1:2

5.24 g 4 (16.1 mmol) in 20 ml Hexan wurden bei RT mit 23.5 ml einer 1.45 m ^tBuLi-Lösung in Pentan (43.1 mmol/ 6% Überschuß) versetzt und 2d unter Rückfluß gehalten. Nach Abfristen des Niederschlags wurden die Lösungsmittel im WSV abgezogen und im HV destilliert. Bei einem Siedebereich von 73-76°C fielen 2.55 g eines Gemisches aus ca 80% Bis(diethylamino)-di(tert.-butyl)diboran(4) 81 und 20% (NEt₂)BrB-B(^tBu)NEt₂ 83 an. Nach Zugabe von 5 ml CH₂Cl₂ und 3 ml CH₃OH wurde diese Fraktion 1d unter Rückfluß erhitzt, Lösungsmittel und Methanol im WSV abgezogen und destilliert. Es wurden 1.23 g 81 (27%) verunreinigt mit ca 10% 83 erhalten. Weitere Reinigungsversuche wurden nicht durchgeführt. Die Analysenwerte spiegeln die nicht vollständige Alkylierung von 4 wieder.

C₁₆H₃₈B₂N₂ (280.12)

Ber: C 68.61 H 13.67 N 10.00

Gef: C 62.91 H 12.21 N 10.56

Versuch 44

Darstellung von Bis(trimethylstannyl)-bis(dimethylamino)-diboran(4), 84

Zu 16.8 ml einer 0.89 m Lösung von LiSnMe_3 (15.0 mmol) in THF wurden bei -78°C 1.36 g 1a (7.5 mmol) in 10 ml Pentan getropft. Nach langsamem Auftauen erhitze man 0.5 h unter Rückfluß, trennte den Niederschlag mit einer G4-Fritte ab, und entfernte die Lösungsmittel im WSV. Bei $76^\circ\text{C}/\text{HV}$ destillierten 2.28 g 84 (70%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_2\text{Sn}_2$ (437.37)

Ber: C 27.46 H 6.91 N 6.41

Gef: C 27.58 H 6.87 N 6.77

Versuch 45

Versuche zur Darstellung von Bis(tert.-butyl)dibordifluorid, 80b

a) Umsetzung von Bis(tert.-butyl)-bis(dimethylamino)diboran(4),

80a, mit BF_3 im Molverhältnis 1:2

Zu 2.01 g 80a (9 mmol) in 15 ml Pentan kondensierte man bei -196°C BF_3 (0.687 l / 488 Torr, 18.0 mmol) auf. Das Gemisch wird langsam auf RT gebracht, 0.5 h gerührt, und die flüchtigen Anteile bei 50 Torr abkondensiert. Die ^{11}B -NMR-Analyse zeigte unumgesetztes 80a, das im ÖV bei 46°C abdestilliert wurde (1.83 g / 91% der eingesetzten Menge).

b) Umsetzung von 80a mit überschüssigem BF_3

Durch eine Lösung von 1.83 g 80a (8.2 mmol) in 30 ml Hexan wurde 3.5 h lang BF_3 bei $40\text{--}50^\circ\text{C}$ geleitet, wobei langsam ein Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag wurde abgefrittet, zweimal mit Pentan nachgewaschen und im WSV getrocknet. Es resultierten 1.28 g $(\text{F}_2\text{BNMe}_2)_2$ (82%), das NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde ($\delta^{11}\text{B}$ 0.86 ppm, J_{BF} 38 Hz/ $\delta^1\text{H}$ 2.37 ppm breit, Fp. $96\text{--}97^\circ\text{C}$)⁹⁸). Vom Filtrat wurde vorsichtig bei 40 Torr das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im HV umkondensiert (0.8 g). Die ^{11}B -Resonanz zeigte bei 62.9 ppm (1.10) ein breites Singulett, bei 57.3 ppm (3.9) ein Dublett mit J_{BF} 133 Hz, das dem Bis(tert.-butyl)-borfluorid zugeordnet werden muß, bei 38.6 ppm (1.0) ein Dublett mit J_{BF} 74 Hz sowie bei 28.5 ppm (4.9) ein Triplet mit J_{BF} 77 Hz für $^t\text{BuBF}_2$.

Wegen der geringen Substanzmenge wurde nicht weiter gearbeitet.

c) Umsetzung von Bis(tert.-butyl)dibordibromid, 80d, mit Antimonfluorid

3.52 g 80d (11.9 mmol) in 10 ml Pentan wurden bei -70°C langsam auf 3.2 g frisch sublimiertes SbF_3 (17.9 mmol) getropft und 2 h bei -70°C sowie 1 h zwischen -50 und -30°C gerührt. Bei -30°C wurde durch eine auf -70°C gekühlte Falle im HV umkondensiert. In der nachgeschalteten, mit flüssigem N_2 gekühlten Falle konnte ^1H -NMR-spektroskopisch das Lösungsmittel und im ^{11}B -NMR-Spektrum $^t\text{BuBF}_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ 29.0 ppm Triplet J_{BF} 78 Hz) nachgewiesen werden. Die auf -70°C gekühlte Falle enthielt 0.41 g einer klaren Flüssigkeit, deren

^{11}B -NMR-Spektrum Signale bei 58.0 ppm (3.5) (nicht aufgelöstes Triplett $J_{\text{BF}} = 101 \text{ Hz} / \pm 3 \text{ Hz}$) sowie ein Singulett bei 28.2 ppm (1) zeigte. Das ^1H -NMR-Spektrum wies ein breites Signal um $\sim 1 \text{ ppm}$ auf, aus dem Spitzen bei 1.1, 1.02 und 0.93 ppm herausragten.

Versuch 46

Darstellung von Bis(tert.-butyl)dibordichlorid, $\underline{\underline{80c}}$

a) Reaktion von $\underline{\underline{80a}}$ mit BCl_3

4.26 g $\underline{\underline{80a}}$ (19.02 mmol) wurden in 20 ml Pentan vorgelegt und dazu 4.5 g BCl_3 (38.3 mmol) bei -70°C einkondensiert. Es bildete sich sofort ein weißer Niederschlag, der nach kurzem Rühren (20 min) bei RT in Lösung ging. Die ^{11}B -NMR-Analyse zeigte die Bildung von $\underline{\underline{80c}}$ und Me_2NBCl_2 ($\delta^{11}\text{B}$ 30.9 ppm) neben wenig (2.5%) $\underline{\underline{80a}}$ und ca 10% $t\text{BuBCl}_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ 64.9 ppm) an. Die flüchtigen Bestandteile wurden im WSV abgezogen und der Rückstand bei $35^\circ\text{C}/4 \text{ Torr}$ destilliert. Es wurden 2.49 g $\underline{\underline{80c}}$ (63%) erhalten, das zu ca 10% mit Me_2NBCl_2 ($\delta^1\text{H}$ 2.97 ppm)¹⁵⁶⁾ verunreinigt war. Durch fraktioniertes Umkondensieren mit langsamer Erhöhung des Vakuums (5 Torr bis HV) bei 0°C wurden 1.92 g (49%) $\underline{\underline{80c}}$ als weiße kristalline Festsubstanz vom Schmelzpunkt $46\text{--}48^\circ\text{C}$ erhalten. Die Verbindung entzündet sofort bei Luftkontakt. Versuche zur analytischen Charakterisierung lieferten wegen der extremen Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit von $\underline{\underline{80c}}$ keine befriedigenden Werte.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{B}_2\text{Cl}_2$ (206.76)

Molmasse gef. 206 (massenspektroskop., ^{11}B , ^{35}Cl)

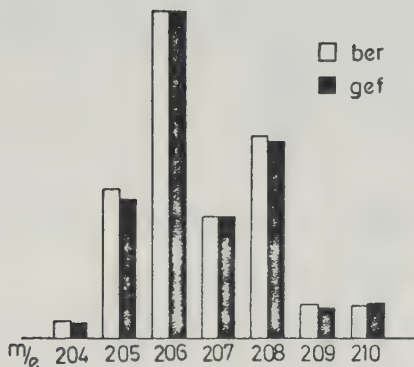


Abb. 28 Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster für $\underline{\underline{80c}}$ bei 15 eV Ionisierungsenergie

b) Durch Umsetzung von $\underline{\underline{80a}}$ mit PCl_3

In einem NMR-Rohr wurden 0.32 g $\underline{\underline{80a}}$ (1.4 mmol) in 1.5 ml CH_2Cl_2 mit 0.39 g PCl_3 (2.84 mmol) bei -70°C versetzt. Nach langsamem Auftauen (15 min) auf RT zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum die Bildung von $\underline{\underline{80c}}$ ($\delta^{11}\text{B}$ 84.3 ppm) und das ^1H -NMR-Spektrum Me_2NPCl_2 ($\delta^1\text{H}$ 2.82 ppm (D); J_{PH} 13 Hz)¹⁵⁴) und $\underline{\underline{80c}}$ ($\delta^1\text{H}$ 1.07 ppm) an. Eine Auftrennung in die Komponenten wurde nicht versucht.

Thermolyse:

Von $\underline{\underline{80c}}$ in CDCl_3 -Lösung wurde im abgeschlossenen NMR-Rohr bei RT nach jeweils 50 min ein ^{11}B -NMR-Spektrum aufgezeichnet. In der Spektrenreihe erfolgte kontinuierlich die Abnahme von $\underline{\underline{80c}}$. Gleichzeitig wuchsen neue Signale bei 64.8 (4) und 77.6 (1) ppm (breit) für $^t\text{BuBCl}_2$ und $^t\text{Bu}_2\text{BCl}$ und evtl. eine weitere unbekannte Substanz an. Das ^1H -NMR-Spektrum

zeigtenach beendeter Thermolyse ein breites Signal bei 1.13 ppm. Die Zersetzung von 80c folgte einem Zeitgesetz 1.Ordnung (vgl.S. 113).

Versuch 47

Darstellung von Bis(tert.-butyl)dibordibromid, 80d

a) Umsetzung von 80d mit BBr_3

Zu 4.17 g 80a (18.6 mmol) in 10 ml Pentan tropfte man bei -70°C 9.33 g BBr_3 (37.2 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 . Es bildete sich ein weißer Niederschlag, der auch nach 30 min Rühren bei RT noch nicht vollständig in Lösung gegangen war. 30 min Kochen unter Rückfluß vervollständigte die Reaktion. Die Lösungsmittel zog man im WSV ab und kondensierte im HV unter leichtem Erwärmen ($30-35^\circ\text{C}$) in eine mit flüssigem N_2 gekühlten Falle um. Zurück blieb wenig $(\text{Br}_2\text{BNMe}_2)_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ 6.5 ppm)⁶⁹). Das Kondensat wurde fraktioniert destilliert. Bei $26-34^\circ\text{C}/4$ Torr wurde ein Gemisch aus 86% Me_2NBBR_2 ($\delta^1\text{H}$ 3.06 ppm)¹⁵⁶) und 14% 80d ($\delta^1\text{H}$ 1.14 ppm) erhalten. Bei $36^\circ\text{C}/0.5$ Torr gingen 1.97 g 80d (35.8%), als farblose Flüssigkeit, über. 80d raucht sehr stark bei Luftkontakt, entflammt aber nicht.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{B}_2\text{Br}_2$ (295.66)

Ber: Br 54.05 B 7.31

Gef: Br 54.60 B 7.60

Molmasse gef. 295 (massenspektroskop.)

Eine C/H-Bestimmung scheiterte wegen der explosionsartigen Verbrennung der Substanz.

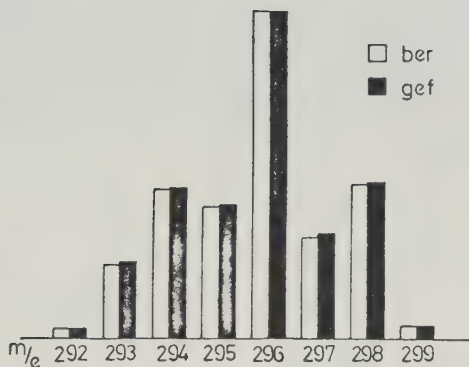


Abb. 29 Berechnetes und gefundenes Isotopenmuster von ^{80}d bei 15 eV Ionisierungsenergie

b) Umsetzung von ^{80}a mit MeBBr_2

Zu 7.73 g ^{80}a (34.5 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 tropfte man bei -70°C 12.81 g MeBBr_2 (69.0 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 und taute langsam (1h) auf RT auf. Nach kurzem Erhitzen auf 40°C (15 min) wurde alles Flüchtige bei 5 Torr abgezogen und destilliert, wobei man Vorlage und Kühler mit einer Isopropanol/Trockeneismischung kühlte. Nach Abnahme von wenig Vorlauf gingen bei $27-30^\circ\text{C}/\text{HV}$ 6.83g ^{80}d (67%) über.

Thermolyse:

^{80}d in CH_2Cl_2 (Volumenverhältnis 1:4) wurde im abgeschlossenen NMR-Rohr bei RT nach 16h ^{11}B -NMR-spektroskopisch vermessen, wobei 84% an ^{80}d unversehrt vorlag. Nach weiteren 24h bei 50°C waren nur noch 5% der Ausgangsverbindung vorhanden. Als Zersetzungsprodukte ließen sich ^{11}B -NMR-spektroskopisch $^t\text{Bu}_2\text{BBr}$ ($\delta^{11}\text{B}$ 81.5 ppm)¹³⁴, $^t\text{BuBBr}_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ 68.0 ppm)¹³⁴, sowie eine noch nicht identifizierte Verbindung

bei 76.4 ppm (Integral ca 2:1:1) nachweisen. Zwischen +13 und -23 ppm lag ein breiter Berg, der keine aufgelösten Signale zeigte. Die Protonenresonanz wies drei Signale bei 1.23, 1.17 und 1.12 ppm auf, die aus einem "Signalberg" herausragten.

Versuch 48

Versuche zur Darstellung von Bis(tert.-butyl)dibordiodid, 80e

a) Umsetzung von 80a mit BI_3

4.13 g BI_3 (10.55 mmol) in 20 ml Pentan wurden bei -70°C mit 1.18 g 80a (5.25 mmol) in 10 ml Pentan versetzt. Es fiel sofort bei der Zugabe ein leicht gelb gefärbtes Produkt aus, das nach Auftauen bei RT in Lösung ging. Nach ^{11}B -NMR lagen danach 80a und BI_3 unverändert in Lösung vor. Das Gemisch wurde unter NMR-Kontrolle 3d unter Rückfluß gekocht, bis 80a vollständig umgesetzt war. Dabei bildete sich Me_2NBI_2 ($\delta^{11}\text{B}$ 4.4 ppm)⁶⁹⁾ und auch 80e ($\delta^{11}\text{B}$ 89.4 ppm), das im Reaktionsgemisch aber in nur geringer Konzentration ($\sim 15\%$) vorlag, solange Edukte vorhanden waren. 80e zersetzte sich unter den Reaktionsbedingungen bereits zu Boranverbindungen. So erhielt man nach Abziehen des Pentans im WSV bei $33^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ 2.19 g (67%) Me_2NBI_2 ($\delta^1\text{H}$ 3.25¹⁵⁶⁾, $\delta^{11}\text{B}$ 4.0⁶⁹⁾, $\delta^{13}\text{C}$ 46.1 ppm).

Die weitere Destillation ergab bei $56-59^\circ\text{C}$ sowie bei $60-65^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ zwei nahezu gleichartig zusammengesetzte Fraktionen. Sie enthielten ein Gemisch aus $^t\text{Bu}_2\text{BI}$ [$\delta^{11}\text{B}$ 85.6 ppm (3.75)], $^t\text{BuBI}_2$ [$\delta^{11}\text{B}$ 52.7 ppm (1)] sowie nicht identifizierte Verbindungen mit einem ^{11}B -NMR-Signal bei 75.8 ppm [Schulter

77.8 ppm (6.5)]]. Die ^1H -NMR-Analyse zeigte 3 Signale bei 1.43, 1.18 und 1.13 ppm im Verhältnis 1:1.6:2.4.

b) Umsetzung von Bis(tert.-butyl)dibordibromid 80d mit BI_3
 9.26 g BI_3 (23.65 mmol) in 10 ml Pentan wurden mit 2.26 g 80d (7.64 mmol) in 10 ml Pentan bei -50°C versetzt und langsam auf RT aufgetaut. Die ^{11}B -NMR-Analyse wies die Bildung von 80e sowie der gemischten Borhalogenide $\text{BBr}_n\text{I}_{3-n}$ (BBr_2I $\delta^{11}\text{B}$ 26.4 ppm¹⁹¹), BBrI_2 ($\delta^{11}\text{B}$ 11.8 ppm¹⁹¹) und BI_3 ($\delta^{11}\text{B}$ -7.7 ppm⁶⁹) nach.

Die flüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches wurden im HV abgezogen und über eine Kurzwegdestille trieb man bei $60-65^\circ\text{C}/\text{HV}$ 2.1 g einer leicht gelb gefärbten Flüssigkeit über. 80e kann nur mit 70% Anteil im Destillat nachgewiesen werden. Bei der Destillation erfolgte z.T. Zersetzung, wie der Nachweis von $^t\text{Bu}_2\text{BI}$ ($\delta^{11}\text{B}$ 86 ppm), $^t\text{BuBI}_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ 52.8 ppm) sowie Signale bei 75.9 und 77.9 ppm belegen. Als weitere Verunreinigungen lagen BI_3 ($\delta^{11}\text{B}$ -7.3 ppm⁶⁹) und BBrI_2 ($\delta^{11}\text{B}$ 4.0 ppm¹⁹¹) mit einem Anteil von 15% vor.

Das verunreinigte 80e war thermisch sehr labil. Nach 16h bei 30°C hat sich 80e vollständig zersetzt ($\delta^{11}\text{B}$ -Signale bei 85.6, 75.7 mit Schulter bei 77.9 und 52.7 ppm im Verhältnis 5:6:1). Bei kurzer Lichteinwirkung entstand Iod, das sich durch seine violette Farbe zu erkennen gab. Im Dunkeln verschwand die violette Farbe langsam. Dies läßt auf eine Oxidation der B-B-Bindung schließen.

Versuch 49

Versuche zur Darstellung von Bis(tert.-butyl)-bis(methylthio)diboran(4), 80f

a) Umsetzung von Bis(tert.-butyl)-bis(dimethylamino)diboran(4) 80a mit Tris(methylthio)boran

In einem NMR-Rohr wurden 0.269 g 80a (1.20 mmol) mit 2 ml CH_2Cl_2 und 0.374 g $\text{B}(\text{SMe})_3$ (2.46 mmol) versetzt und das Röhrchen abgeschmolzen. Trotz Erwärmens auf $60^\circ\text{C}/3\text{d}$ wurde keine Umsetzung beobachtet.

b) Umsetzung von Bis(tert.-butyl)dibordibromid 80d mit Methylthiotrimethylsilan

1.94 g 80d (6.56 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 versetzte man bei -70°C mit 1.73 g Me_3SiSMe (14.42 mmol/ 10% Überschuß) in 5 ml CH_2Cl_2 . Nach langsamem Auftauen (1h) auf RT kann ^1H -NMR-spektroskopisch $^t\text{BuBrB}-\text{B}^t\text{BuSMe}$ 80h nachgewiesen werden. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 6h bei RT gerührt bis vollständiger Umsatz (^1H -NMR) erzielt war. Lösungsmittel, überschüssiges Me_3SiSMe ($\delta^1\text{H}$ 0.28 (3), 1.95 (1) ppm)¹⁵⁰⁾ und Me_3SiBr ($\delta^1\text{H}$ 0.58 ppm)¹⁵⁰⁾ wurden im HV in eine mit flüssigem N_2 gekühlte Falle gezogen und der Rückstand destilliert. Nach Abnahme weniger Tropfen Vorlauf ($38-45^\circ\text{C}/\text{HV}$; hauptsächlich 80f) destillierten bei $46^\circ\text{C}/\text{HV}$ 1.12 g 80f (74%) über.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{S}_2$ (230.04)

Ber: C 52.21 H 10.52

Gef: C 50.49 H 9.80

Thermolyse:

Bei $60^\circ\text{C}/1\text{d}$ in C_6D_6 -Lösung wurde keine Zersetzung von 80f

NMR-spektroskopisch beobachtet. Bei 120°C zersetzte sich 80f in C₆D₆ (Volumenverhältnis 1:3) im Laufe von 4.5h vollständig. Laut ¹¹B-NMR bildete sich ^tBu₂BSMe (δ ¹¹B 76.6 ppm/Schulter bei 75 ppm) und ^tBuB(SMe)₂ (δ ¹¹B 67.4 ppm)¹³⁾ im Verhältnis 2.2:1.

Versuch 50

Hydrolyse von Bis(tert.-butyl)-bis(dimethylamino)-diboran(4), 80a
Zu 2.36 g 80a (10.5 mmol) in 20 ml THF wurden bei RT 0.38 g stickstoffgesättigtes H₂O (2.1 mmol) in 5 ml THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24h unter Rückfluß gehalten sowie 1 Monat bei RT gerührt. Während dieser Zeit wurde keine Umsetzung beobachtet. Die destillative Aufarbeitung lieferte 2.08 g 80a (87%).

Versuch 51

Umsetzung von Bis(tert.-butyl)-bis(dimethylamino)diboran(4) 80a mit Methanol
4.38 g 80a (19.55 mmol) in 10 ml CH₂Cl₂ versetzte man bei RT mit 1.25 g CH₃OH (39.1 mmol) in 5 ml CH₂Cl₂ und erhitze 3d unter Rückfluß, wobei keine Aminentwicklung erfolgte. Die destillative Aufarbeitung lieferte 4.04 g 80a (92%) zurück.

Versuch 52

Darstellung von Bis(tert.-butyl)dimethoxydiboran(4), 80g
Zu 3.31 g B₂(OMe)₄ (22.7 mmol) in 10 ml Pentan tropfte man bei -70°C 30.3 ml einer 1.50 m Li^tBu-Lösung in Pentan

(45.5 mmol). Unter kräftigem Rühren (es bildeten sich manchmal feste Krusten, die manuell zerkleinert werden mußten) taute man langsam auf (2h) und rührte weitere 16h bei RT. Der Niederschlag wurde abgefrittet, viermal mit Pentan nachgewaschen und das Lösungsmittel vom Filtrat im WSV abgesaugt. Nach Abnahme von 0.3 g Vorlauf bis 28°C/ÖV (hauptsächlich 80g) destillierten bei 28-36°C 3.4 g 80g (76%) verunreinigt mit 88. Die Redestillation ergab 2.95 g 80g (66%) beim Sdp. 41°C/2 Torr.

$C_{10}H_{24}B_2O_2$ (197.92)

Ber: C 60.69 H 12.22

Gef: C 61.77 H 12.36

Molmasse gef. 198 (massenspektroskop., ^{11}B)

Thermolyse:

80g in C_6D_6 -Lösung (Volumenverhältnis 1:3) zersetzte sich im Laufe von 20h bei 80°C hauptsächlich zu Diärylmethoxyboranen ($\delta^{11}B$ 53.0 ppm/ Schulter bei ca 52 ppm) (ca 30%) und $^tBuB(OMe)_2$ ($\delta^{11}B$ 30.4 ppm)³⁴) (50%). Ein weiteres Signal bei 34.9 ppm (20%) [$\delta^{11}B$ (RBO)₃⁴³] konnten nicht sicher zugeordnet werden. In einem weiteren Versuch zersetzte sich 80g in C_6D_6 -Lösung nach 13h bei 60°C nur zu 12%.

Versuch 53

Umsetzung von Bis(tert.-butyl)-bis(dimethylamino)diboran(4) 80a mit $BH_3 \cdot THF$

4.18 g 80a (18.6 mmol) in 20 ml Pentan wurden bei -60°C mit 21.9 ml einer 1.7 M $BH_3 \cdot THF$ -Lösung (37.2 mmol) versetzt und nach langsamen Auftauen 30h bei RT gerührt. Die ^{11}B -NMR-Kon-

trolle zeigte, daß ein Teil der eingesetzten Menge 80a (Integral 80a : Restintegral = 1:3.6) unumgesetzt vorlag. Darauf wurden weitere 21.9 ml $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ bei -20°C langsam zuge-
tropft und 1d bei RT gerührt. Aus dem Reaktionsgefäß wurde durch eine auf -70°C gekühlte Vorfalle in eine auf -196°C gekühlte Falle im ÖV/3h auskondensiert. Sowohl die bei -70°C zurückgehaltenen Produkte, als auch der Rückstand im Reaktionskolben wurden weiter destillativ mit jeweils einer vorgeschalteten Kühlfalle (-196°C) aufgearbeitet. Das Schema 6 soll den Gang der Aufarbeitung sowie die erhaltenen Produkte übersichtlich darstellen. Die ^{11}B -chemischen Verschiebungen der erhaltenen Produkte zeigt Tab.12 .

Versuch 54

Umsetzung von 9-Brom-9-borabicyclononan 93 mit Na/K-Legierung
Zu 13.62 g 93 (67.86 mmol) in 100 ml Hexan gab man bei RT 0.5 g Na/K-Legierung. Da keine Reaktion erkennbar war, wurde langsam auf 95°C aufgeheizt, bis das Hexan kräftig unter Rückfluß kochte. Dann tropfte man im Laufe einer Stunde weitere 3 g Na/K-Legierung (insgesamt 72.9 mmol K/7.4% Überschuß) zu und hielt noch 5h am Kochen. Nach 20h Rühren bei RT ergab die ^{11}B -NMR-Kontrolle, daß 95% unumgesetztes 93 ($\delta^{11}\text{B}$ 84.2 ppm) und 5% 9-Borabicyclononan ($\delta^{11}\text{B}$ 28.3 ppm/breit) vorlagen. Nach Abfritten (G4) der Na/K-Legierung zog man das Lösungsmittel im WSV ab und destillierte 11.7 g 93 (86%) bei $52^\circ\text{C}/1$ Torr ($42-44^\circ\text{C}/0.3$ Torr¹⁹²) ab.

Versuch 55

Alkylierung von Bis(tert.-butyl)dibordihalogeniden mit Bleitetramethyl.

a) Umsetzung von Bis(tert.-butyl)dibordichlorid $\underline{\underline{80c}}$ mit PbMe_4

In einem NMR-Rohr wurden 0.37 g $\underline{\underline{80c}}$ (1.8 mmol) in 2 ml Pentan bei -70°C mit 0.75 ml einer 4.77 m PbMe_4 -Lösung in Toluol (3.6 mmol) versetzt. Es fiel sofort ein weißer Niederschlag aus, der für die Bildung von Me_3PbCl spricht. Nach langsamem Auftauen zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal bei 95.6 ppm. Nach 4h bei RT war dieses Resonanzsignal verschwunden, und ein Signal bei 86.7 ppm, charakteristisch für Trialkylborane⁴³⁾, lag vor.

b) Umsetzung von Bis(tert.-butyl)dibordibromid $\underline{\underline{80d}}$ mit PbMe_4

0.97 g $\underline{\underline{80d}}$ (3.3 mmol) legte man bei -60°C in 10 ml Pentan vor und versetzte langsam mit 1.4 ml einer 4.77 m PbMe_4 -Lösung in Toluol (6.7 mmol), wobei ein weißer Niederschlag (Me_3PbBr ?) ausfiel. Das Gemisch wurde langsam (30 min) auf RT gebracht, weitere 30 min gerührt und abgefrittet. Die ^{11}B -Resonanz zeigte dann Signale bei 94.8 (6) und 86.9 (1) ppm, wobei ersteres dem Bis(tert.-butyl)dimethyldiboran(4) $\underline{\underline{94}}$, letzteres einem Trialkylboran⁴³⁾ zugeordnet werden muß. Während der Aufnahme des Kernresonanzspektrums (ca 10 min) war sowohl in dem abgefritteten Reaktionsgemisch als auch im NMR-Rohr erneut ein Niederschlag ausgefallen. Es wurde 12h bei RT belassen und erneut ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht, wobei nur noch das Signal bei 86.8 ppm gefunden wurde.

Das ^1H -NMR-Spektrum mit Signalen bei 1.08 (3) und 0.89 (2) ppm lies auf die Bildung von $^t\text{BuMe}_2\text{B}$ schließen. Auf eine Aufarbeitung wurde verzichtet.

Versuch 56

Darstellung von Tris(tert.-butyl)methoxydiboran(4), 88
5.44 g $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ (37.36 mmol) in 50 ml Pentan versetzte man mit 74.8 ml einer 1.50 m Lösung von Li^tBu in Pentan (112.1 mmol) bei -70°C . Nach langsamem Auftauen (3h) wurde noch weitere 16h bei RT intensiv gerührt. Der Niederschlag wurde abgefrittet, mehrfach mit Pentan gewaschen und das Lösungsmittel im WSV abgezogen. Die Destillation liefert nach Abnahme weniger Tropfen Vorlauf (88 und 80g) bei $46^\circ\text{C}/\text{HV}$ 5.52 g 88 (78%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{O}$ (224.01)

Ber: C 69.71 H 13.50

Gef: C 69.67 H 13.44

Molmasse gef. 224 (massenspektroskop., ^{11}B)

Thermolyse:

88 in C_6D_6 -Lösung (Volumenverhältnis 1:4) wurde 15h bei 70°C gehalten. Der Restgehalt an 88 betrug danach ca 5%.

Als Hauptprodukte der Zersetzung fanden sich im ^{11}B -NMR-Spektrum Signale im Bereich für Dialkylmethoxyborane⁴³⁾ bei 53.7 und 50.4 ppm. Da letzteres dem $^t\text{Bu}_2\text{BOMe}$ (50.2 ppm^{134}) zugeordnet werden muß, trat offenbar auch Isomerisierung der tert.-Butylgruppe ein. Zusätzlich lag noch $^t\text{BuB}(\text{OMe})_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ 30.2 ppm) und eine breite Resonanz bei -9.8 ppm vor, die durch Protonenentkopplung nur gering aufschärfte. Der

Bereich der Trialkylborane (80-80 ppm)⁴³⁾ zeigt nur mit sehr geringem relativen Anteil (< 5%) Signale, die nicht aufgelöst waren.

Versuch 57

Umsetzung von Tetramethoxydiboran(4) mit 4 Äquivalenten Li^tBu

Zu 3.8 g $\text{B}_2(\text{OMe})_4$ (26.1 mmol) in 10 ml Pentan gab man zuerst bei -30°C 10 ml, sodann bei -60°C 59.5 ml einer 1.50 m Li^tBu -Lösung in Pentan (104.3 mmol). Es bildeten sich harte Krusten, die bei -60°C manuell und durch starkes Rühren zerkleinert wurden. Anschließend brachte man langsam auf RT und rührte weitere 18h. Die ^{11}B -NMR-Analyse zeigte die Bildung von $^t\text{Bu}_3\text{B}_2\text{OMe}$ an. $^t\text{Bu}_4\text{B}_2$ wurde nicht beobachtet.

Ein Teil der Reaktionslösung wurde in ein NMR-Rohr abgefüllt und 6h auf 40°C erwärmt. Gemäß ^{11}B -NMR-Spektrum erfolgte Bildung von $^t\text{Bu}_3\text{B}$ ($\delta^{11}\text{B}$ 82.2 ppm)¹⁵⁵⁾. Auch unter diesen Bedingungen unterblieb eine Umsetzung zu $^t\text{Bu}_4\text{B}_2$. Darauf wurde der Niederschlag abgefrittet, zweimal mit Pentan gewaschen und das Lösungsmittel im WSV abgezogen. Der Rückstand lieferte durch Destillation bei $45-46^\circ\text{C}/\text{HV}$ 3.84 g 88 (66%). Das Massenspektrum des Destillats zeigte neben $[\text{}^t\text{Bu}_3(\text{OMe})\text{B}_2]^+$ (m/e 224) sowie seinen Abbauprodukten bei den Massen 248-251 Signale mit B_2 -Muster. Dies spricht für eine geringe Bildung von $^t\text{Bu}_4\text{B}_2$. Dieser Befund konnte aber weder NMR-spektroskopisch noch durch Isolierung dieser Verbindung gesichert werden.

Versuch 58

Umsetzung von Tris(tert.-butyl)methoxydiboran(4) 88 mit LiMe

a) Im Molverhältnis 1:1

1.58 g 88 (7.07 mmol) wurden in 10 ml Et₂O bei -60°C mit 10.3 ml einer 0.685 m LiMe-Lösung in Et₂O (7.06 mmol) vereinigt und langsam aufgetaut. Bei 0°C begann ein weißer Niederschlag auszufallen. Nach 1h Rühren bei RT wurde der Niederschlag abgefrittet und das Filtrat eine weitere halbe Stunde bei RT belassen. Das ¹¹B-NMR-Spektrum ist sehr komplex. Es zeigte Signale bei 114.8 ppm (prozentualer Anteil am Gesamtintegral 18.6%), 102.9 (17.5%), 64.6 (3%), 52.1 (5%) und zwischen -9.0 und -23.7 ppm (55.9%) (Peaks bei -9.0, -10.7, -12.3, -13.1, -13.9, -17.4 und -23.7 ppm). Beläßt man die Reaktionslösung 2d bei RT, so ergibt sich ein sehr verändertes Spektrum: 113.6 (2.3%), 102.3 (18.7%), 85.3 (8.1%), 64.4 (2.5%), 52.4 (5%) sowie zwischen -8.0 und -23.2 ppm (63.4%) (Hauptsignale bei -8.0, -9.0, -10.8, -14.9, -17.5, -22.6, -23.2 ppm).

Da aus der abgefritteten Reaktionslösung nach 3h kein weiterer Niederschlag angefallen war, zog man das Lösungsmittel bei 30 Torr in eine mit flüssigem N₂ gekühlte Falle und destillierte unter Vorschaltung einer Falle (-78°C) im HV. Bei 40-46°C gingen 0.52 g eines Gemisches über, das laut ¹¹B-NMR zu 53% aus 88, 41% 97 und 6% Trialkylboranen (δ ¹¹B 86.7 und 85.3 ppm) bestand.

In der Vorfalle (0.18 g) wurde ein Gemisch aus 85% ^tBu₂BMe (δ ¹¹B 85.3 ppm, δ ¹H 1.02 (6) und 0.74 (1) ppm) und 15% ^tBu₃MeB₂ (δ ¹¹B 102.6 ppm) nachgewiesen.

b) Im Molverhältnis 1:2

Darstellung von Tris(tert.-butyl)methyldiboran(4), 97
1.71 g 88 (7.65 mmol) in 10 ml Et₂O versetzte man bei -30°C
mit 22.3 ml einer 0.685 m LiMe-Lösung in Et₂O (15.27 mmol),
ließ langsam auf RT (1h) kommen und rührte 6h. Im ¹¹B-NMR-
Spektrum lagen die Hauptsignale bei 114.4, 102.5, -12.6
und -17.5 ppm. Nach dem Abfritten des Niederschlages wurde
das Reaktionsgemisch 12h auf -78°C gekühlt. Nachdem keine
Kristallisation eingetreten war, wurde das Lösungsmittel im WSV
abgezogen und unter Vorschalten einer Falle (-78°C) destil-
liert. Nach Abnahme weniger Tropfen Vorlauf (30-40°C/HV)
erhielt man 0.48 g 97 (30%) beim Sdp. 41°C/HV als oxida-
tionsanfällige Flüssigkeit.

C₁₃H₃₀B₂ (208.01)

Ber: C 75.07 H 14.54

Gef: C 72.69 H 14.36

Molmasse gef. 208 (massenspektroskop., ¹¹B)

Thermolyse:

^tBu₃MeB₂ 97 und C₆D₆ im Volumenverhältnis 1:4 wurden 17.5h
auf 70°C im abgeschlossenen NMR-Rohr erwärmt. Es erfolgte
vollständige Zersetzung von 97, wobei ¹¹B-NMR-spektroskopisch
als Hauptprodukte (ca 85% des Gesamtintegrals) Trialkyl-
borane (δ ¹¹B 86.7 ppm/Schulter bei ca 85 ppm) nachgewiesen
werden konnten. Außerdem zeigte das ¹¹B-NMR-Spektrum ein
breites Signal bei 34.0 ppm (ca 10%) sowie ein Dublett bei
23.8 ppm (ca 5%), das auf ein Alkylboran (RBH₂)₂ hinwies.

Versuch 59

Darstellung von Tris(tert.-butyl)trimethylsilyldiboran(4), 100

Zu 1.81 g 88 (8.1 mmol) in 5 ml Pentan tropfte man bei 0°C 9.88 ml einer 1.22 m Lösung von LiSiMe_3 (8.1 mmol) in Hexan. Aus der goldgelben Reaktionslösung setzte sich ein farbloser Niederschlag ab. Nach Zugabe von weiteren 15 ml Pentan rührte man 6.5h bei RT. Der Niederschlag wurde abgefrittet und die Lösungsmittel im Vakuum (10 Torr) abgezogen. Aus dem zurückbleibenden Öl sublimierten bei 70-80°C/HV 1.63 g (75.6%) des farblosen kristallinen Produkts.

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{Si}$ (266.16)

Ber: C 67.69 H 13.63

Gef: C 64.34 H 13.32

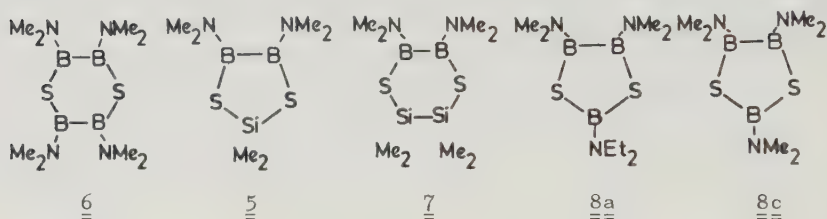
Molmasse gef. 266 (massenspektroskop., ^{11}B)

Thermolyse:

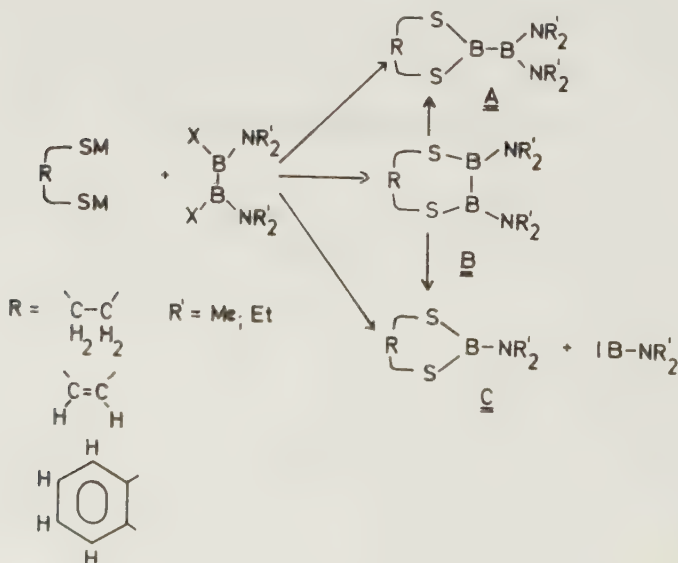
100 zersetzte sich in C_6D_6 -Lösung bei 70°C in 17h fast vollständig (Rest ca 5%). Es resultierte eine Produktpalette von Trialkylboranen (Hauptsignale $\delta^{11}\text{B}$ 86.8, 85 und 82.2 ppm) sowie Alkylboranen $(\text{R}_n\text{BH}_{3-n})_2$ ($n=1,2$) im Bereich zwischen 39 und 18 ppm. Zusätzlich lag bei 53 ppm ein breiter "Signalberg". Das ^{11}B -NMR-Spektrum der thermolysierten Probe zeigt Abb.25 S.129.

5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Silthianspaltung mit Diboran(4)-Derivaten erbringt die neuen B-S-Heterocyclen 6, 5, 7 und 8a.



Thermolyse von 6 liefert unter Redoxdisproportionierung einer B-B-Gruppierung 8c, während 5 und 8c unter analogen Bedingungen stabil sind. Oxidation der B-B-Bindung in 5 und 6 führt zu Trithiadiborolanen.

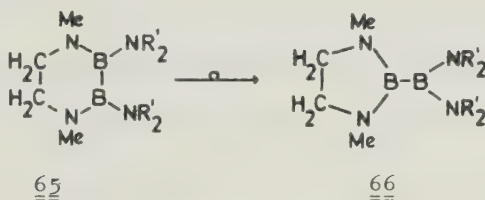


Die Umsetzung von Bis(dialkylamino)dibordihalogeniden mit metallierten Dithiolen führt nur im Falle des gesättigten C₂-Fragments zu B, dessen Thermolyse C ergibt.

Mit den ungesättigten Dithiolen ($R = C_2H_2$) wird A erhalten, wobei B als Zwischenprodukt durchlaufen wird, wie für $R' = Et$ nachgewiesen werden kann. Die benzosubstituierten Dithiole ergeben A und C.

Das Sechsringsystem B ist das kinetische Reaktionsprodukt, während weitere Reaktion sterisch und elektronisch kontrolliert zu den thermodynamisch begünstigten Fünfringsystemen A und/oder C führt.

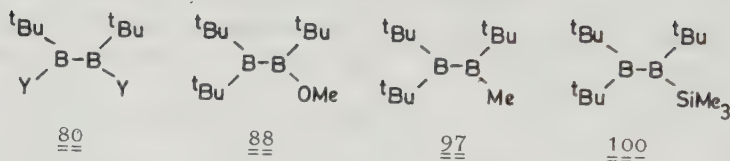
Selbst die Diazadiborine 65 erweisen sich thermisch als instabil. Sie lagern in die borylsubstituierten Diazaborolidine 66 um. Sperrige Gruppen R erhöhen die Aktivierungsenergie der Umlagerung. Eine Redoxdisproportionierung der B-B-Bindung erfolgt nicht.



Diese Ergebnisse bestätigen, daß Fünfringheterocyclen des Bors thermodynamisch gegenüber sechsgliedrigen Heterocyclen begünstigt sind. An den 1,4-Dithia-2,3-diborinen und den 1,4-Diaza-2,3-diborinen läßt sich zum ersten Mal eine Umlagerung an der Diboran(4)-Gruppierung feststellen.

Tert.-Butyllithium alkyliert Bis(dimethylamino)dibordihalogenide zu dem gegen Hydrolyse ungewöhnlich beständigen Bis-(tert.-butyl)-bis(dimethylamino)diboran(4). Der elektrophile Amino-Halogen-Austausch liefert die entsprechenden Diboran(4)-dihalogenide, wobei das Bromid in das Diiodid- und das Bis-

(methylthio)-Derivat überführt werden kann.



Y = NMe₂, Cl, Br, I, SMe, OMe

B₂(OMe)₄ und Li^tBu machen die Dimethoxyverbindung 80 (Y = OCH₃) sowie das Tris(tert.-butyl)methoxydiboran(4) 88 zugänglich. 88 setzt sich mit Li^tBu auf Grund sterischer Hinderung nicht zum Tetrakis(tert.-butyl)diboran(4) um, doch gelingt dessen Alkylierung bzw Silylierung mit dem sterisch weniger anspruchsvollen LiMe bzw LiSiMe₃ zu 97 und 100. 97 stellt den ersten Vertreter eines Tetraalkyldiborans(4) dar, während 100 das erste nicht resonanzstabilisierte Silylboran ist. Große Substituenten Y stabilisieren 80 kinetisch gegen Redoxdisproportionierung. So ist das Bromid thermisch stabiler als das Chlorderivat; die Methylthio-Verbindung zersetzt sich erst bei deutlich höheren Temperaturen als das Methoxyderivat. 88, 97 und 100 sind bei RT stabil.

6 Literaturverzeichnis

- 1) E.Wiberg und W.Sturm, Angew.Chem. 67, 483 (1955).
- 2) E.Wiberg und W.Sturm, Z.Naturforsch. 8b, 529 (1953).
- 3) S.C.Malhotra, Inorg.Chem. 3, 862 (1964).
- 4) J.A.Forstner und E.L.Muetterties, Inorg.Chem. 5, 164 (1966).
- 5) M.Schmidt und W.Siebert, Angew.Chem. 76, 687 (1964).
- 6) Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie, Ergänzung zur 8.Auflage, Bd. 19, Borverbindungen 5, S.239.
- 7) H.Nöth und G.Abeler, Chem.Ber. 101, 969 (1968).
- 8) E.W.Abel, D.A.Armitage und R.P.Bush, J.Chem.Soc. 1965, 3045.
- 9) E.W.Abel, D.A.Armitage und R.P.Bush, J.Chem.Soc. 1965, 7098.
- 10) P.Wittman, Fortgeschr. Praktikum, Univ.München, 1976.
- 11) U.Schuchardt, Dissertation, Univ.München, 1973.
- 12) H.Nöth, H.Fußstetter, H.Pommerening und T.Taeger, Chem.Ber. im Druck.
- 13) T.Taeger, Dissertation, Univ.München, 1977.
- 14) T.Taeger, persönliche Mitteilung.
- 15) K.Barlos und H.Nöth, Chem.Ber. 110, 2790 (1977).
- 16) H.Vahrenkamp, J.Organomet.Chem. 28, 167 (1971).
- 17) A.G.Davies und P.G.Harrison, J.Organomet.Chem. 8, P19 (1968).
A.G.Davies und P.G.Harrison, J.Chem.Soc. C 1970, 2035.
- 18) M.Schmidt und W.Siebert, Z.Anorg.Allg.Chem. 345, 87 (1966).
- 19) W.Siebert, Themen zur Chemie des Bors, Heidelberg, UTB, 1976, Herausgeber H.Möllinger.

- 20) G.Urry, T.Wartik und H.I.Schlesinger, J.Amer.Chem.Soc. 74, 5809 (1952).
- 21) A.Finch und H.I.Schlesinger, J.Amer.Chem.Soc. 80, 3573 (1958).
- 22) R.J.Brotherton, H.M.Manasevit und A.L.McCloskey, Inorg. Chem. 1, 749 (1962).
- 23) U.Becker, Fortgeschr. Praktikum, Univ.München, 1979.
- 24) B.Mathiasch, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 13, 5 (1977).
- 25) D.Nölle, Dissertation, Univ.München, 1975.
- 26) G.Urry, J.Kerrigan, T.D.Parsons und H.I.Schlesinger, J.Amer.Chem.Soc. 76, 5299 (1954).
- 27) P.Ceron, A.Finch, J.Frey, J.Kerrigan, T.Parsons, G.Urry und H.I.Schlesinger, J.Amer.Chem.Soc. 81, 6368 (1959).
- 28) R.W.Rudolph, J.Amer.Chem.Soc. 89, 4216 (1967).
- 29) T.D.Coyke und J.J.Ritter, J.Amer.Chem.Soc. 89, 5739 (1967).
- 30) M.Schmidt und W.Siebert, Chem.Ber. 102, 2752 (1969).
- 31) W.Haubold, IMEBORON. IV, Salt Lake City und Snowbird 1979.
- 32) A.G.Massey und N.R.Thompson, J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 175 (1963).
- 33) H.Nöth und P.Fritz, Z.Anorg.Allg.Chem. 324, 129 (1963).
- 34) C.N.Welsh und S.G.Shore, Inorg.Chem. 7, 225 (1968).
- 35) R.H.Cragg, J.P.N.Husband und A.F.Weston, J.Inorg.Nucl. Chem. 35, 3685 (1973).
- 36) H.Nöth, P.Fritz und W.Meister, Angew.Chem. 73, 762 (1961).
- 37) U.Wannagat und O.Brandstätter, Monatsh.Chem. 94, 1090 (1963).
- 38) M.Yokoi, Bull.Chem.Soc. Japan 30, 100 (1957).
- 39) H.Shanan-Atidi und K.H.Bar-Eli, J.Phys.Chem. 74, 961 (1970).

- 40) R.H.Neilson und R.L.Wells, Inorg.Chem. 16, 7 (1977).
- 41) M.J.S.Dewar und P.Rona, J.Amer.Chem.Soc. 91, 2259 (1969).
- 42) F.Bachmann, H.Nöth, H.Pommerening, B.Wrackmeyer und T.Wirthlin, J.Magn.Resonance 34, 237 (1979).
- 43) H.Nöth und B.Wrackmeyer, NMR-Basic Principles and Progress, Bd 14 (1978), Herausgeber: P.Diehl, E.Fluck, R.Kosfeld, Springer Verlag, Berlin.
- 44) H.M.Seip, R.Seip und K.Niedenzu, J.Mol.Struct. 17, 361 (1973).
- 45) R.Seip und H.M.Seip, J.Mol.Struct. 28, 441 (1975).
- 46) R.Goetze, Dissertation, Univ.München, 1976.
- 47) H.Nöth und B.Wrackmeyer, Chem.Ber. 106, 1145 (1973).
- 48) N.H.Clark und G.J.Bullen, J.Chem.Soc. (A) 1970, 992.
- 49) H.Fußstetter, J.C.Huffman, H.Nöth und R.Schaeffer, Z.Naturforsch. 31b, 1441 (1976).
- 50) M.Atoji, W.N.Lipscomb, P.J.Wheatley, J.Chem.Phys. 23, 1176 (1955).
M.Atoji, P.J.Wheatley, W.N.Lipscomb, J.Chem.Phys. 27, 196 (1957).
- 51) L.Trefonas und W.N.Lipscomb, J.Chem.Phys. 28, 54 (1958).
- 52) D.D.Danielson und K.Hedberg, J.Amer.Chem.Soc. 101, 3199 (1979).
- 53) H.M.Seip, R.Seip und W.Siebert, Acta Chem.Scand. 27, 15 (1973).
A.Almenningen, H.M.Seip und P.Vassbotn, Acta Chem.Scand. 27, 21 (1973).
- 54) R.Johansen, E.Wisloff Nilssen, H.M.Seip und W.Siebert, Acta Chem.Scand. 27, 3015 (1973).

- 55) R.H.Cragg, J.P.N.Husband und A.F.Weston, JCS Dalton 1973, 568.
- 56) G.L.Brubaker und S.G.Shore, Inorg.Chem. 8, 2804 (1969).
- 57) J.Meijer, P.Vermeer, H.D.Verkruijsse und L.Brandtsma, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 92, 1326 (1973).
- 58) S.G.Shore, J.L.Christ, B.Lockman, J.R.Long und A.D.Coon, JCS Dalton 1972, 1123.
- 59) B.Z.Egan, S.G.Shore und E.J.Bonnell, Inorg.Chem. 3, 1024 (1964).
- 60) R.Goetze und H.Nöth, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 61) M.Wieber und W.Künzel, Z.Anorg.Allg.Chem. 403, 107 (1974).
- 62) G.Srivastava, JCS Perkin Trans. 1974, 919.
- 63) H.Schick, Dissertation, Univ.München, 1966.
- 64) H.Nöth, H.Schick, W.Meister, J.Organomet.Chem. 1, 401 (1964).
- 65) B.Wrackmeyer, Progr. NMR Spectrosc. 12, 229 (1979).
- 66) J.D.Odom, T.F.Moore, R.Goetze, H.Nöth und B.Wrackmeyer, J.Organomet.Chem. 173, 15 (1979).
- 67) R.L.Melby, H.D.Hartzler und W.A.Sheppard, J.Org.Chem. 39, 2456 (1974).
- 68) G.A.Olah und J.L.Grant, J.Org.Chem. 42, 2237 (1977).
- 69) H.Nöth und H.Vahrenkamp, Chem.Ber. 99, 1049 (1966).
- 70) K.H.Hermannsdörfer, E.Matejcikova und H.Nöth, Chem.Ber. 103, 516 (1970).
- 71) E.W.Abel, D.A.Armitage und R.P.Bush, J.Chem.Soc. 1965, 7098.
- 72) J.C.Kotz, R.J. van der Zanden und R.G.Cooks, JCS Chem. Com. 1970, 923.

- 73) H.Nöth und W.Schrägle, Chem.Ber. 97, 2374 (1964).
- 74) H.Nöth und W.Meister, Chem.Ber. 94, 509 (1961).
- 75) R.J.Brotherton und W.G.Woods, U.S. 3009941 (1960/61);
C.A. 57, 2146 (1964).
- 76) A.Stock und M.Blix, Ber.Deut.Chem.Ges. 34, 3039 (1901).
- 77) A.Stock und O.Poppenberg, Ber.Deut.Chem.Ges. 34, 399
(1901).
- 78) H.S.Dilanjana Soysa, Il Nam Jung und W.P.Weber, J.Organo-
met.Chem. 171, 177 (1979).
- 79) M.Schmidt und W.Siebert, Prakt.u.Allg.Chem. 22, 263
(1971).
- 80) L.Barton und J.M.Crump, Inorg.Chem. 12, 2252 (1973).
- 81) E.Wiberg, Pure and Appl.Chem. 49, 691 (1977).
- 82) M.P.Brown, A.E.Dann, D.W.Hunt und H.B.Silver,
J.Chem.Soc. 1962, 4648.
- 83) B.Hesset, J.B.Leach, J.H.Morris und P.G.Perkins,
JCS Dalton 1972, 131.
- 84) R.J.Brotherton, unveröffentlichte Ergebnisse in ¹⁰¹.
- 85) R.W.Nelson, Diss.Abst. B29, 4578 (1969).
- 86) H.Nöth und G.Abeler, Chem.Ber. 101, 969 (1968).
- 87) G.Abeler, Dissertation, Univ.München 1966.
- 88) R.L.Wells und R.W.Nelson, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 1,
149 (1965).
- 89) O.J.Scherer, Organomet.Chem.Rev., Sect. A3, 245 (1965);
E.W.Abel und R.P.Bush, J.Organomet.Chem. 3, 245 (1965);
H.Nöth, W.Reichenbach und W.Winterstein, Chem.Ber. 110,
2158 (1977).
- 90) K.Barlos, Dissertation, Univ.München 1977.
- 91) W.Storch, persönliche Mitteilung.

- 92) T.Gasparis, H.Nöth und W.Storch, Angew.Chem. 91, 357 (1979).
- 93) W.Storch und H.Nöth, Chem.Ber. 110, 1636 (1977).
- 94) H.Nöth, W.Tinhof und B.Wrackmeyer, Chem.Ber. 107, 518 (1974).
- 95) K.Niedenzu und J.W.Dawson, Angew.Chem. 73, 433 (1961).
- 96) M.F.Lappert und M.K.Majumbar, Advances Chem. 42, 208 (1964).
- 97) H.Nöth und W.Winterstein, Chem.Ber. 111, 2469 (1978).
- 98) W.Winterstein, Dissertation, Univ.München 1976.
- 99) H.W.Roesky und H.Wiezer, Chem.Ber. 107, 3186 (1974).
- 100) W.Storch, Dissertation, Univ.München 1974.
- 101) R.J.Brotherton in Progress in Boron Chemistry 1
Herausgeber H.Steinberg und A.L.McCloskey,
Pergamon Press New York, 1964.
- 102) R.J.Brotherton, A.L.McCloskey, L.L.Petterson und
H.Steinberg, J.Amer.Chem.Soc. 82, 6242 (1960).
- 103) P.A.Howell, R.M.Curtis, W.N.Libscumb, Acta Crystallogr. 7, 498 (1954).
- 104) R.Staudigl, Dissertation, Univ.München in Vorbereitung.
- 105) M.T.Reetz, Angew.Chem. 84, 161 (1972).
- 106) B.Hersett, J.M.Morris und P.G.Perkins, J.Chem.Soc. (A) 1971, 2466.
- 107) B.Wrackmeyer, persönliche Mitteilung.
- 108) H.Nöth und P.Fritz, Z.Anorg.Allg.Chem. 324, 270 (1963).
- 109) D.E.Young, G.E.McAhran, S.G.Shore, J.Amer.Chem.Soc. 88, 4390 (1966).
- 110) P.N.Gates, E.J.McLauchlan, E.F.Mooney, Spectrochim. Acta 21, 1445 (1965).

- 111) J.W.Emsley, J.Feeney und L.H.Sutcliffe
High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spektros-
copy, Vol 1, Pergamon Press 1965.
- 112) H.Günther, NMR-Spektroskopie, G.Thieme Verlag,
Stuttgart, 1973.
- 113) H.Nöth und H.Vahrenkamp, J.Organomet.Chem. 12, 23 (1968).
- 114) J.B.Stothers, Carbon 13 NMR Spectroscopy, Academic
Press New York 1972.
- 115) G.Urry, A.G.Garett, H.I.Schlesinger, Inorg.Chem. 2,
396 (1963).
- 116) A.K.Holliday, F.B.Taylor, J.Chem.Soc. 1962, 2767.
- 117) A.G.Massey, D.S.Urch, Nature 204, 877 (1964).
- 118) R.J.Brotherton, A.L.McCloskey, J.L.Boone, H.M.Manasevit,
J.Amer.Chem.Soc. 82, 6245 (1960).
- 119) Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie, Ergänzung zur
8.Auflage, Bd 48, Borverbindungen 16, S.33.
- 120) P.L.Timms, Chem.Comm. 1968, 1525.
- 121) H.Nöth, P.Fritz, Z.Anorg.Allg.Chem. 322, 297 (1963).
- 122) H.Nöth, P.Fritz, Angew.Chem. 73, 408 (1961).
- 123) H.Nöth, W.Meister, Z.Naturforsch. 176, 714 (1962).
- 124) P.A.McCusker, J.V.Marra, G.F.Hennion, J.Amer.Chem.
Soc. 83, 1924 (1961).
- 125) G.F.Hennion, P.A.McCusker, J.V.Marra, J.Amer.Chem.
Soc. 81, 1768 (1959).
- 126) H.C.Brown, J.Amer.Chem.Soc. 67, 114 (1945).
- 127) R.Schwerthöffer, Dissertation, Univ.München 1974.
- 128) W.Biffar, Dissertation, Univ.München, in Vorbereitung.
- 129) T.T.Wang, P.J.Busse, K.Niedenzu, Inorg.Chem. 9, 2150
(1970).

- 130) T.D.Coyle und J.J.Ritter in Advances in Organometallic Chemistry 10, 237 (1972).
- 131) H.Nöth und H.Vahrenkamp, J.Organomet.Chem. 11, 399 (1968).
- 132) W.Hauboldt, persönliche Mitteilung.
- 133) J.J.Ritter und T.D.Coyle, J.Chem.Soc. (A) 1970, 1303.
- 134) H.Bauer, Fortgeschr. Praktikum, Univ.München 1979.
- 135) G.Urry, T.Wartik, R.E.Moore, H.I.Schlesinger, J.Amer. Chem.Soc. 76, 5293 (1954).
- 136) G.W.Kramer und H.C.Brown, J.Organomet.Chem. 73, 1 (1974).
- 137) H.Nöth und U.Schuchardt. Chem.Ber. 107, 3104 (1974).
- 138) T.Wartik, R.E.Moore, H.I.Schlesinger, J.Amer.Chem. Soc. 71, 3265 (1949).
- 139) S.G.Shore in Boron Hydrid Chemistry
Herausgeber E.L.Muetterties, Academic Press, New York
1975.
- 140) R.Köster und G.Benedikt, Angew.Chem. 76, 649 (1964).
- 141) R.W.Auten und C.A.Kraus, J.Amer.Chem.Soc. 74, 3398 (1952).
- 142) E.Wiberg und W.Ruschmann, Ber. 70, 1583 (1937).
- 143) E.W.Abel, W.Gerrard und M.F.Lappert, J.Chem.Soc. 1957,
5051.
- 144) A.Berndt und K.Schlüter, Angew.Chem. im Druck.
- 145) R.Köster und M.A.Grassberger, Angew.Chem. 78, 590 (1966).
- 146) H.C.Brown und S.U.Kulkarni, J.Organomet.Chem. 168,
281 (1979).
- 147) A.K.Holliday und G.N.Jessop, J.Chem.Soc. (A) 1967, 889.
- 148) A.W.Cordes, P.F.Schubert und R.T.Oakley, Can.J.Chem.
57, 174 (1979).
- 149) L.S.Bartell und F.B.Clippard, Inorg.Chem. 9, 2439 (1970).

- 150) Die chemische Verschiebung wurde an Hand einer authentischen Probe bestimmt.
- 151) M.Ishikawa, M.Kumada und H.Sakurai, J.Organomet.Chem. 23, 63 (1970).
- 152) W.Hauboldt, R.Schaeffer, Chem.Ber. 104, 513 (1971).
- 153) U.Schuchardt, Dissertation, Univ.München 1973.
- 154) H.J.Vetter, Naturwiss. 51, 240 (1964).
- 155) H.Nöth, T.Taeger, J.Organomet.Chem. 142, 281 (1977).
- 156) H.Vahrenkamp, Dissertation, Univ.München 1967.
- 157) J.E.DeMoor, G.P.Van der Kelen, J.Organomet.Chem. 6, 235 (1966).
- 158) T.Wartik, Abstr.Papers 133rd, Amer.Chem.Soc., San Francisco 1958, S.23, in ¹⁵⁹⁾.
- 159) Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie, Ergänzung zur 8.Auflage, Bd 53, Borverbindungen 19, S.241.
- 160) W.v.Dahlhoff, R.Köster, Liebigs Ann.Chem. 1625 (1975).
- 161) T.Onak, H.Landesmann, R.W.Williams, I.Shapiro, J.Phys.Chem. 63, 1553 (1959).
- 162) P.M.Tucker, T.Onak, J.B.Leach, Inorg.Chem. 9, 1430 (1970).
- 163) W.D.Phillips, H.C.Miller, E.L.Muettterties, J.Amer.Chem.Soc. 81, 4496 (1959).
- 164) D.F.Gaines und R.Schaeffer, J.Amer.Chem.Soc. 86, 1505 (1964).
- 165) V.V.Negrebetskii, V.S.Bogdanov, A.V.Kessenikh, P.V.Petrovskii, Y.N.Bubnov, B.M.Mikhailov, Zh.Obshch. Khim 44, 1882 (1974).
- 166) W.Hauboldt, Habilitationsschrift, Univ.Stuttgart 1975.

- 167) H.Nöth, H.Vahrenkamp, B.Wrackmeyer, unveröffentlicht.
- 168) H.Nöth, W.Storch, Chem.Ber. 109, 884 (1976).
- 169) D.J.Saturnino, M.Yamanichi, W.R.Clayton, R.W.Nelson, S.G.Shore, J.Amer.Chem.Soc. 97, 6063 (1975).
- 170) W.C.Schumb, E.L.Gamble, M.D.Banus, J.Amer.Chem.Soc. 71, 3225 (1949).
- 171) J.Kane, A.G.Massey, J.Inorg.Nucl.Chem. 33, 1195 (1971).
- 172) J.J.Eisch und H.P.Becker, J.Organomet.Chem. 171, 141 (1979).
- 173) F.Joy, M.F.Lappert, B.Prokai, J.Organomet.Chem. 5, 506 (1966).
- 174) D.D.Danielson, J.V.Patton, K.Hedberg, J.Amer.Chem. Soc. 99, 6484 (1977).
- 175) H.J.Becker, W.Sawodny, H.Nöth, W.Meister, Z.Anorg. Allgem.Chem. 314, 226 (1962).
- 176) K.Anton, Dissertation, Univ.München, in Vorbereitung.
- 177) A.Stock, A.Brandt und H.Fischer, Ber. 58, 653 (1925).
- 178) Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie, Ergänzung zur 8.Auflage, Bd 22, Borverbindungen 4, S.268.
- 179) D.A.Armitage, M.J.Clark, A.W.Sinden, J.N.Wingfield, E.W.Abel und E.J.Louis, Inorg.Synth. 15, 207 (1974).
- 180) J.Goubeau und W.O.Hiersemann, Z.Anorg.Allg.Chem. 290, 292 (1957).
- 181) U.Wannagat und O.Brandstätter, Mh.Chem. 94, 1090 (1963).
- 182) H.Nöth, H.Vahrenkamp, J.Organomet.Chem. 11, 399 (1968).
- 183) J.Goubeau, M.Rahtz und H.J.Becker, Z.Anorg.Allg.Chem. 275, 161 (1954).
- 184) D.W.Aubrey, M.F.Lappert, M.K.Majumdar, J.Chem.Soc. 1962, 4088.

- 185) K.Jones und M.F.Lappert, Proc.Chem.Soc. London 1962, 358.
- 186) W.Schroth und J.Peschel, Chimia 18, 171 (1964).
- 187) U.Wannagat und L.Gerschler, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 7,
285, (1971).
- 188) S.Haskman und C.A.Brown, Inorg.Synth. 5, 56 (1957).
- 189) W.Sundermeyer, Angew.Chem. 77, 241 (1965).
- 190) R.A.Kozeschkow, Chem.Ber. 66, 1661 (1933).
- 191) M.F.Lappert, M.R.Litzow, J.B.Pedley, A.Tweedale,
J.Chem.Soc. (A) 2426 (1971).
- 192) R.Köster und M.A.Grassberger, Liebigs Ann.d.Chemie
719, 1 (1968).
- 193) P.Fritz, Dissertation, Univ.München 1963.

D A N K

Den Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich an dieser Stelle für Ratschläge, Diskussionen und stete Hilfsbereitschaft danken.

Für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren danke ich den Herren R.Rurländer, R.Staudigl, M.Seitz, Dr.T.Taeger, Dr.L.Waldmann und besonders Dr.B.Wrackmeyer, der mir zudem in vielen Diskussionen zahlreiche Hinweise und Ratschläge gab.

Dank schulde ich auch Frau Ziegleder, Frau Jontczak und Frl.Eichin für die Aufnahme von NMR-Spektren, Frau Hanatschek für die IR-Spektren, Herrn Dr.Bachhuber und Frau Ewald für zahlreiche Massenspektren sowie Frau Moser und Herrn Schönauer für die Durchführung der Elementaranalysen.

Herrn Lenke und Herrn Giesa sei für die Durchführung der glastechnischen Arbeiten gedankt.

Im Rahmen ihrer Ausbildung unterstützten mich Frl.U.Becker und Frl.H.Bauer (Fortgeschrittenenarbeit), wofür ich Ihnen danken möchte.

Meiner Frau möchte ich besonders für die Anfertigung der Zeichnungen und ihrer Mühe beim Tippen der Arbeit danken. Für die zeitweilige finanzielle Unterstützung durch die Gewährung eines Stipendiums möchte ich dem Verband der Chemischen Industrie (Chemiefonds-Stipendium) besonders herzlich danken.

L E B E N S L A U F

Name : Pommerening, Hans-Peter

Geboren : 7.2.52 in München

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand : verheiratet seit 7.9.79
Gabriele Pommerening, geb. Pankalla

Eltern : Hans Pommerening, selbst. Kaufmann
Frieda Pommerening, geb. Oberpaul

Volksschule : Volksschule an der Boschetsriederstr.35
von Sept. 58 - Juli 62

Gymnasium : Erasmus-Grasser-Gymnasium München
(math.-naturw.)
von Sept. 62 - Juli 71
Abschluß: Abitur

Universität : Studium der Chemie an der Ludwig-
Maximilians-Universität München
WS 71/72 - SS 73
Studium Chemie/Biologie für das Lehr-
amt an Gymnasien WS 73/74 - SS 77
Abschluß: 1.Staatsexamen für das
Lehramt an Gymnasien Mai 77

Dissertation : seit Juli 77 unter Anleitung von
Herrn Prof.Dr.H.Nöth

